Die Lorentz - Lorenz - Funktion niederer Grenzkohlenwasserstoffe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Hädrich

aus Herzberg/Elster

1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552710_0103

Die Lorentz - Lorenz - Funktion niederer Grenzkohlenwasserstoffe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Hädrich

aus Herzberg/Elster

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichter : Regierungsdirektor Dr. F.W. Seemann
Miberichter : Professor Dr. R. Honerjäger

Tag der mündlichen Prüfung : 26. 11. 1973

Inhaltsübersicht

1. Einleitung
2. Aufgabenstellung
3. Versuchsanordnung und Meßmethoden
   a) Bestimmung der Ausgangsdichten bei Zimmertemperatur (ca. 20° C)
   b) Bestimmung der Ausgangsbrechzahlen bei Zimmertemperatur (ca. 20° C)
   c) Messung der Dichte-, Druck- und Brechzahländerung
      1) Versuchsaufbau
      2) Druckkammer
      3) Meßvorgang
      4) Meßunsicherheiten
4. Meßergebnisse
   a) Substanzen
   b) Dichte, Brechzahl und daraus berechnete Funktionen
   c) Zusammenhang zwischen Dichte und Brechzahl
   d) Dichte und Brechzahl als Funktion des Drucks
   e) Die Kompressibilitätszahl (Realfaktor) z als Funktion des Drucks
   f) LL- und LL^*-Funktionen
5. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse
   a) Virialkoeffizienten der Brechzahl und des Drucks
   b) Diskussion
6. Zusammenfassung
7. Literaturhinweise

1. Einleitung

Nach der Lorentz-Theorie der Dielektrizitätszahl [1] sind die Clausius-Mossotti-Funktion

$$CM = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} \qquad (1)$$

und ihr optisches Analogon, die Lorentz-Lorenz-Funktion,

$$LL = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \qquad (2)$$

bei nichtpolaren Medien unabhängig von Dichte, Druck und Temperatur. Hierbei sind ε die Dielektrizitätszahl, n die Brechzahl, M die molare Masse und ρ die Dichte. Die Funktionen (1) und (2) sind nach der Lorentz-Theorie konstant : CM = A_ε (Molpolarisation oder molare Polarisierbarkeit) und LL = A_n (Molrefraktion oder molare Refraktion) und es gilt:

$$A = N_A \frac{\bar{\alpha}}{3\varepsilon_0} \qquad (1a)$$

und, wenn für hohe Frequenzen (Licht) nur die Elektronenpolarisierbarkeit berücksichtigt wird:

$$A_n = N_A \frac{\bar{\alpha}_e}{3\varepsilon_0} \qquad (2a)$$

Es sind N_A die Avogadrosche Konstante, $\bar{\alpha}$ die mittlere Molekülpolarisierbarkeit, $\bar{\alpha}_e$ die mittlere Elektronenpolarisierbarkeit (optische Polarisierbarkeit) des Moleküls und ε_0 die elektrische Feldkonstante. Die Polarisierbarkeit setzt sich bei unpolaren Molekülen additiv aus den Polarisierbarkeiten der Kerne und der Elektronen zusammen ($\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_K + \bar{\alpha}_e$). Da im schnellwechselnden Feld der Lichtwellen die Schwingungsdauer des Lichts für eine Verschiebung des Kerns nicht aus-

reicht, trägt die Kernpolarisierbarkeit nicht zur Molrefraktion bei, die als Maß für die Bindungsfestigkeit der Dispersionselektronen im elektrischen Wechselfeld aufgefaßt wird.

Seit langem ist bekannt, daß die LL- und CM-Funktionen geringfügig von Dichte und Temperatur abhängen [2)-4)]. Die Abweichungen von der Konstanz der Funktion betragen i.a. weniger als fünf Prozent. In einer Anzahl von Arbeiten wurden Theorien der Molpolarisation [5)-11)] entwickelt, die zu Korrekturtermen zu den Gleichungen (1a) und (2a) führten und das Verhalten der Dielektrizitätszahl und Brechzahl sowie die Abhängigkeit der LL- bzw. CM-Funktion von Dichte und Temperatur zumindest für Teilbereiche beschreiben.

Die Theorien der Molpolarisation, die auf Grund statistisch-mechanischer Molekültheorien und quantenmechanisch-statistischer Berechnungen entwickelt wurden, führen zu der Aussage, daß die LL- und CM-Funktionen unpolarer Substanzen bei kleinen Dichten ansteigen und bei den großen Dichten komprimierter Gase und Flüssigkeiten wieder kleiner werden und daß bei konstanter Dichte und zunehmender Temperatur die Funktionen abnehmen. Experimentelle Untersuchungen des Verhaltens der LL-Funktion [12)-21)] und der CM-Funktion [22)-28)] einfacher Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten (H_2, Ar, Xe, CO_2, N_2, O_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}) zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit den Theorien

der Molpolarisation.

Da bis auf einige Arbeiten [19)-28)] bei der Untersuchung der LL- bzw. CM-Funktionen die Brech- bzw. Dielektrizitätszahlen von den Autoren selbst gemessen, die Dichten aber der Literatur entnommen wurden, waren meist die Unsicherheiten zu groß, um den genauen Verlauf der Funktionen zu überprüfen. Für eine Prüfung der bisher entwickelten Theorien sind genauere Messungen der Brech- oder Dielektrizitätszahl und gleichzeitig der Dichte an ein und derselben Substanz über einen großen Dichte- und Temperaturbereich notwendig.

Aus den meisten bekannten Untersuchungen der Molekülpolarisation von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten geht hervor, daß die CM- oder LL-Funktion immer dichte- oder druckabhängig, oft auch temperaturabhängig ist.

Die Abweichungen von der Konstanz nach den Gleichungen (1a) und (2a) werden analog zur Virialentwicklung der thermodynamischen Zustandsgleichung

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + B_p \frac{p}{RT} + C_p \left(\frac{p}{RT}\right)^2 + \ldots \qquad (3)$$

in einer Reihe mit Potenzen der Dichte dargestellt:

$$LL = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{\rho} = A_n + B_n \frac{\rho}{M} + C_n \left(\frac{\rho}{M}\right)^2 + \ldots \qquad (4)$$

A_n, B_n, C_n, ... werden erster, zweiter usw. Virialkoeffizient der Brechzahl (bzw. mit Index ε der Dielektrizitätszahl in der CM-Funktion) genannt. Die Virialkoeffizienten können temperatur- und frequenzabhängig sein.

Gleichung (4) kann unter Berücksichtigung von Gleichung (3) in der folgenden Weise als Potenzreihe des Drucks geschrieben werden:

$$LL^* = LL \Big/ \frac{pV}{nRT} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{RT}{p} = A_n + (B_n - A_n B_p) \frac{p}{RT}$$

$$+ (C_n - A_n C_p + B_n B_p - A_n B_p^2) \left(\frac{p}{RT}\right)^2 + \ldots \qquad (5)$$

Hierbei sind B_p, C_p, ... die zweiten, dritten usw. Virialkoeffizienten des Drucks. Diese auch von Cole und Mitarbeitern [25)-27)] verwandte Darstellung der LL-Funktion eliminiert die Dichte und ermöglicht die Bestimmung der LL-Funktion in Abhängigkeit vom Druck, der leichter zu messen ist.

Die bisher veröffentlichten genauen experimentellen Untersuchungen [19)-28)], bei denen Brechzahl und Dichte oder Druck gleichzeitig gemessen wurden, beschränken sich meist auf kleine Dichte- bzw. Druckwerte bei verschiedenen Temperaturen [22)-28)] oder beziehen sich auf Messungen von Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht [20)], so daß wenig über den Verlauf der isothermen LL-Funktion bei größeren Dichten bekannt ist und keine Aussage über eine mögliche Temperaturabhängigkeit gemacht werden kann.

Nach dem Lorentz-Modell [1)] ist die Lorentz-Lorenz-Funktion bei nichtpolaren Substanzen und konstanter Lichtfrequenz von Dichte und Temperatur unabhängig. Experimentelle Untersuchungen [2)-4)] zeigten bald, daß sich Abweichungen der LL-Funktion von der Konstanz mit Dichte, Druck und Temperatur ergeben.

"Mehr sophistische" (Diller [19]) Theorien [5)-11)], die die Abweichungen zu erklären suchten, führten zu dem Ergebnis, daß die LL-Funktion als eine Reihe mit Potenzen der Dichte bzw. des Drucks geschrieben werden kann und daß bei kleinen Dichten oder Drücken die LL-Funktion mit Zunahme der Dichte bzw. des Drucks ansteigt, durch ein Maximum geht und für große Dichten (Flüssigkeitsdichten) wieder abfällt.

Neuere genaue experimentelle Arbeiten, vor allem von Cole und Mitarbeitern [22)-28)] und von Sliwinski [20)] zeigen diese Abhängigkeit der LL-Funktion von Dichte und Druck, aber die quantitative Übereinstimmung mit den Theorien der Molpolarisation ist immer noch unbefriedigend. Im letzten Jahrzehnt sind eine Anzahl von Untersuchungen über die LL-Funktion an Edelgasen und anderen einfach aufgebauten Gasen und Flüssigkeiten vorgenommen worden. Cole und Mitarbeiter kommen zu dem Schluß, daß die Beinah-Konstanz der LL-Funktion weniger eine Rechtfertigung des Lorentz-Feldes ohne komplizierte Faktoren, sondern vielmehr ein Anzeichen dafür ist, daß die resultierenden Paar-Wechselwirkungseffekte für die Gase sehr klein sind, Sie behaupten, daß die Polarisierbarkeit α keine Molekülkonstante sei.

Für nichtpolare Flüssigkeiten berechneten Yaris und Kirtman [35)] und Isihara [36)] die durch Vielteilchenwechselwirkung verursachten Auswirkungen auf die effektive Polarisierbarkeit und sagten voraus, daß die LL-Funktion beim Übergang von Dampf zu Flüssigkeit ansteigt. Die Korrektur

zur LL-Funktion ist nach diesen Berechnungen kleiner als 7%.

Sinnoch und Smith [37] schätzten mit Hilfe eines Schalenmodells ab, daß bei größeren Dichten die LL-Funktion von flüssigem Xenon mit steigender Dichte abfällt. Wolinski [38] kommt allerdings in seiner Arbeit zu dem Schluß, daß es nicht sinnvoll sein, nach einer Beziehung zwischen Dichte und Dielektrizitäts- bzw. Brechzahl gemäß der Formel von Lorentz und Lorenz zu suchen, und nach dem heutigen Stand der Theorie der Flüssigkeiten zugegeben werden müsse, daß es keine Möglichkeit gibt, die Dichte als Funktion der DK bzw. Brechzahl darzustellen. Er sieht die LL-Funktion als empirische Konsequenz für die Flüssigkeiten an, die aber für das Problem der Lichtstreuung in Flüssigkeiten unbefriedigend sei.

Über Messungen der Temperaturabhängigkeit der LL-Funktion nichtpolarer Substanzen liegen nur wenige experimentelle Untersuchungen vor. In den vergangenen fünf Jahren wurden Messungen bei verschiedenen konstanten Temperaturen an gasförmigen und flüssigen Argon [15], Xenon [16,17] und Wasserstoff [19] und an einigen Flüssigkeiten bei niederen Temperaturen [18] durchgeführt. Da die LL- bzw. CM-Funktion zur Bestimmung von Dichte und Kompressibilität von unpolaren Substanzen nahe am kritischen Punkt [39] und zur Bestimmung der Polarisierbarkeit und des Dipolmoments von polaren Substanzen [40] benutzt wird, ist es wichtig, die

Größe der Abweichung von der Konstanz und die Temperaturabhängigkeit zu ermitteln.

Parpia und Smith [17] konnten für gasförmiges Xenon bei einer Temperatur, die etwa 10 K über der kritischen lag, zwar bei kleinen Dichten einen geringen Anstieg mit der Dichte registrieren. Für den größeren Dichtebereich bleibt die LL-Funktion allerdings annähernd konstant, sie variiert nicht mehr als 0,5% über den ganzen Bereich. Es wurden auch keine Anomalien nahe am kritischen Punkt festgestellt, die Temperaturabhängigkeit ist klein. Auch in ihrer Arbeit wurden die Dichten nicht direkt gemessen, so daß mit einer größeren Ungenauigkeit der LL-Funktion zu rechnen ist.

In einer weiteren Arbeit [16], die ebenfalls gasförmiges und flüssiges Xenon nahe am kritischen Punkt untersucht, wurde eine maximale Abweichung der LL-Funktion von der Konstanz von 3% im untersuchten Dichtebereich festgestellt. Hier werden Anzeichen einer größeren Abweichung der LL-Funktion beim Übergang vom dampfförmigen in den flüssigen Bereich gefunden, die aber auch nicht auf eine große Anomalie schließen lassen. Die ungenauen Dichtewerte bedingen hier ebenfalls eine größere Ungenauigkeit der Ergebnisse.

Messungen der LL-Funktion von gasförmigen und flüssigen Wasserstoff im NBS [19], die bei Temperaturen zwischen 15 und 298 K (T_k = 33,25K) und einem Dichtebereich von 0,02

bis 0,08 g/cm^3 erfolgten, ergaben folgende Ergebnisse (Bild 27):

Die LL-Funktion wird bei kleinen Dichten mit steigender Dichte größer, geht durch ein Maximum und sinkt dann flacher ab; sie ist leicht temperaturabhängig in der Weise, daß mit steigender Temperatur oberhalb des kritischen Punktes der Wert des ersten Virialkoeffizienten A_n größer wird und die Maxima der LL-Isothermen sinken; für flüssigen Wasserstoff fällt die LL-Funktion mit wachsender Dichte. Der zweite Virialkoeffizient B_n ist positiv und wird bei steigender Temperatur kleiner ($B_n \sim 1/T$).

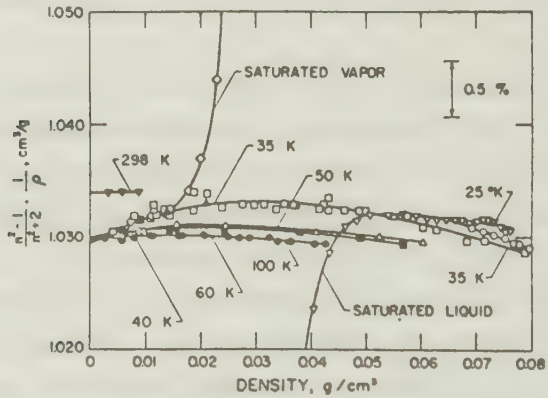

Bild 27. Die Dichte- und Temperaturabhängigkeit der Lorentz-Lorenz-Funktion von gasförmigen und flüssigen Parawasserstoff. (D.E. Diller [19], National Bureau of Standards)

Bei gesättigtem gasförmigen und flüssigen Wasserstoff wurde in der Nähe der kritischen Temperatur ein starker Anstieg (gasförmig) bzw. ein starker Abfall (flüssig) der LL-Funktion gemessen, die Diller auf Ungenauigkeiten der gesättigten Dichtewerte zurückführt.
Isotherme Messungen an Argon [15] (Bild 28) zeigen ebenfalls bei steigender Temperatur oberhalb der kritischen (T_k = 150,87K) ein Absinken des Maximums der LL-Funktion, d.h. bei Temperaturen, die genügend oberhalb der kritischen liegen, wird der Verlauf der isothermen LL-Funktion relativ flach. Auch hier wurde ein starkes Ansteigen der LL-Funktion beim gasförmigen gesättigten Argon dicht unterhalb der kritischen Temperatur in der Nähe der kritischen Dichte festgestellt.

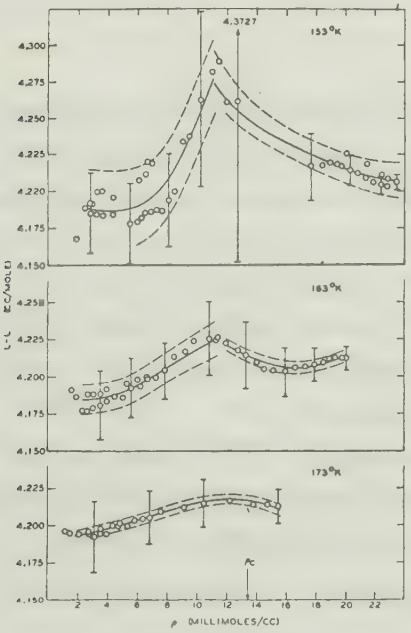

Bild 28. Die Lorentz-Lorenz-Funktion von drei Isothermen des gasförmigen Argons (R.K. Teague und C.J. Pings, California Institute of Technology).

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Verlauf der isothermen LL- und LL^*-Funktion von sehr reinen gesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthan bis n-Hexan) im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand bei verschiedenen konstanten Temperaturen ober- und unterhalb der jeweiligen kritischen Temperatur durch gleichzeitige Brechzahl- und Dichtemessung unter Druckänderung für einen großen Dichtebereich zu bestimmen und eine vorhandene Temperaturabhängigkeit der LL-Funktion zu erfassen. Gleichzeitig kann die Abhängigkeit der Brechzahl und Dichte vom Druck bei verschiedenen Temperaturen dargestellt werden. Durch Angabe der Abhängigkeit des Realfaktors oder der Kompressibilitätszahl

$$z = \frac{pV}{nRT} \qquad (6)$$

vom Druck sollen die Abweichungen der untersuchten Substanzen vom Verhalten eines idealen Gases gezeigt und die zweiten Virialkoeffizienten des Drucks ermittelt werden. Schließlich sollen die gefundenen Meßwerte tabelliert und ein einfacher funktioneller Zusammenhang zwischen Brechzahl und Dichte ermittelt werden, so daß es möglich ist, auf Grund von Brechzahlmessungen die Dichte oder aus der Dichte die Brechzahl zu bestimmen.

Nach den vorliegenden Ergebnissen [19)-25)] sind für die bisher untersuchten Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten innerhalb eines Dichtebereichs von 0,05 bis 0,70 g / cm^3 Ände-

rungen der LL-Funktion von nur wenigen Prozenten zu erwarten. Um auch noch Änderungen von 1% für den Verlauf der isothermen LL-Funktion eindeutig nachweisen zu können, muß ein relativer Fehler von 0,1%, d.h.

$$\Delta LL/LL \leq \pm 10^{-3} \qquad (7)$$

gefordert werden. Aus Gleichung (2) folgt [20]

$$\Delta LL/LL = \Delta\rho/\rho + a\cdot\Delta n/n \qquad (8)$$

mit $$a = 6n^2 (n^4 + n^2 - 2)^{-1}. \qquad (9)$$

Der den Fehlerbeitrag aus den optischen Messungen bestimmende Faktor a hat für den betrachteten Bereich der Brechzahl $1{,}1 \leq n \leq 1{,}4$ nach Gleichung (9) die Werte:

$$\begin{aligned} a = 10{,}7 \quad &\text{für} \quad n = 1{,}1 \\ 5{,}7 \quad &\quad\;\; = 1{,}2 \\ 4{,}0 \quad &\quad\;\; = 1{,}3 \\ 3{,}1 \quad &\quad\;\; = 1{,}4. \end{aligned} \qquad (10)$$

3. Versuchsanordnung und Meßmethoden

a) Bestimmung der Ausgangsdichten bei Zimmertemperatur (ca. 20° C)

Die Flüssigkeitsdichten von Äthan, Propan und n-Butan bei ca. 20° C wurden früheren hiesigen Messungen [20] entnommen und die von n-Pentan und n-Hexan mit Hilfe einer digitalen Dichtemeßeinrichtung nach O.Kratky, H.Leopold und H.Stabinger [29] bestimmt. Um die gewünschte Genauigkeit der Dichte von $\pm 1.10^{-5}$ zu erhalten, wird eine Vergleichsflüssigkeit mit genau bekannter Dichte, die sich nur wenig von der zu messenden unterscheiden darf ($|\rho_{\text{Vergleichssubstanz}} - \rho_{\text{Prüfsubstanz}}| \leq 5.10^{-2}$), be-

nötigt. Als Vergleichssubstanz diente n-Hexan minderer Reinheit, dessen Dichte mit einer Genauigkeit von $\pm 5.10^{-6}$ fundamental bei Zimmertemperatur nach der Auftriebsmethode gemessen wurde. In mindestens 10 Meßreihen erfolgte die Bestimmung der Dichte von n-Pentan und n-Hexan mit Hilfe der Vergleichssubstanz im temperaturstabilisierten digitalen Dichtemeßgerät bei derselben Temperatur wie oben. Die Temperatur registrierte während der Messung mittels Thermistoren ein Schreiber.

b) Bestimmung der Ausgangsbrechzahlen bei Zimmertemperatur (ca. 20° C)

Zur Messung der Brechzahlen von Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Interferenzrefraktor entwickelt, der es gestattet, Brechzahlen von Flüssigkeiten und Gasen bei hohem Druck gegen Vakuum oder Luft zu messen [30] x)

Der Interferenzrefraktor (Bild.1) besteht aus zwei Kammern (a und b in Bild 1), die vakuumdicht abgeschlossen sind. Die Probenkammer (b) besteht aus Edelstahl und ist mit einem 40 mm dicken Flansch bis zu Drücken von 150 bar druckfest verschraubt. Daran ist die Vergleichskammer (a) angeflanscht. Durch beide Kammern läuft eine geschliffene Präzisionsrundwelle aus Edelstahl (d)

x) Zitat [30] ist eine Vorveröffentlichung des Verfassers im Rahmen dieser Dissertation.

(Durchmesser 20 mm), an der die Spiegel e_1 (in der Vergleichskammer) und e_2 (in der Probenkammer) befestigt sind. Die Bohrungen für das Laserlicht in Proben- und Vergleichskammer werden durch halbverspiegelte planparallele Platten (e_1' und e_2') verschlossen. Der Interferenzrefraktor befindet sich in einem Messingrohr (Durchmesser 150 mm), das von der Temperierflüssigkeit durchströmt wird. Der Abstand der Spiegel $e_i e_i'$, i = 1,2, kann durch Verschiebung der Welle um etwa 60 mm verändert werden,

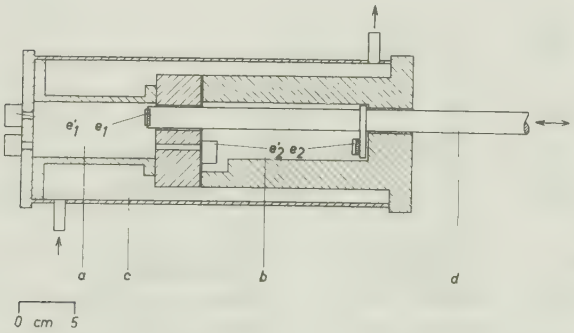

Bild 1. Querschnitt des Interferenzrefraktors
a Vergleichskammer, b Probenkammer,
c Temperierbad, d Präzisionsrundwelle,
e_1, e_2 Spiegel, e_1', e_2' halbverspiegelte planparallele Platten

was einer Streifenzahl (in Luft) $\Delta z \approx 200\,000$ entspricht. Die Welle bewegt sich auf einer Trapezgewindestange, die von einem Drehstrom-Regelmotor (Drehzahl an

der Abtriebswelle : 0,004 s^{-1} bis 0,15 s^{-1}) angetrieben wird. Die Interferenzstreifen der Spiegelsysteme in beiden Kammern werden über Photodioden von sechsstelligen Zählern mit Speicher gezählt. Die Temperatur in der Probenkammer wird durch zwei Thermistoren mittels einer Wheatstone-Brücke gemessen und auf einem Schreiber registriert, der Druck in der Probenkammer durch einen Druckaufnehmer (Dehnungsmeßstreifen) bestimmt. Als Lichtquelle dient ein fest am Refraktor angebrachter He-Ne-Laser (λ_{vak} = 632,99 nm). Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt Bild 2.

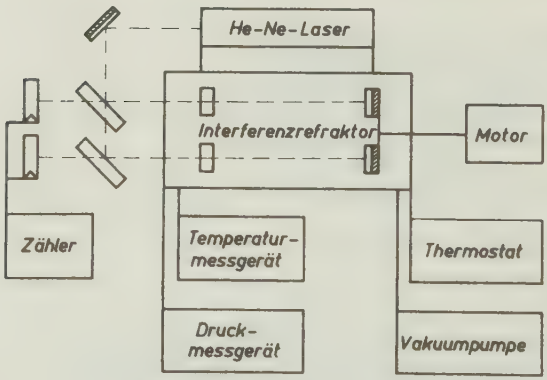

Bild 2. Schematische Darstellung des Meßaufbaus

Bei senkrechtem Lichteinfall gilt für beide Kammern die Interferometergleichung

$$\Delta z_{a,b} \cdot \lambda = 2 \cdot \Delta L \cdot n_{a,b} \quad , \qquad (11)$$

wobei sich die Indizes a,b auf die Vergleichs- bzw. Probenkammer beziehen. Mißt man die Anzahl der Streifen Δz_a bei Änderung des Abstands der Grenzflächen in einer Substanz mit bekannter Brechzahl, z.B. Vakuum mit $n_a = 1$, und gleichzeitig die Anzahl Δz_b einer Substanz mit unbekannter Brechzahl n_b bei genau gleicher Abstandsänderung ΔL, so erhält man durch Division der beiden Gleichungen (11) die gesuchte Brechzahl zu

$$n_b = \frac{\Delta z_b}{\Delta z_a} . \qquad (12)$$

Bei Abweichung vom senkrechten Lichteinfall (Gleichung (11)) ergibt sich ein vom Einfallswinkel α abhängender Fehler. Wegen der Geometrie des Interferenzrefraktors ist ein maximaler Einfallswinkel $\alpha \approx 13'$ (halber Öffnungswinkel) möglich. Durch Autokollimation läßt sich ein Einfallswinkel $\alpha \leq 7'$ einstellen, so daß sich ein maximaler relativer Fehler $\frac{\delta n}{n} \approx \pm 1.10^{-6}$ ergibt.

Bei dem hier beschriebenen Interferenzrefraktor traten infolge ungleicher Verschiebung der Spiegel durch nicht genügend genaue Führung der Welle Differenzen der Zählraten aus beiden Kammern auf. Daher mußte die rechte Seite der Gleichung (12) mit einem Korrekturfaktor

$$\Delta L_v \,/\, \Delta \cdot L_p = \Delta z_v \,/\, \Delta\, z_p \neq 1$$

korrigiert werden, der aus einer großen Anzahl von Zählungen bei immer gleicher Verschiebung der Welle ermittelt wurde. Nach Erprobung des Interferenzrefraktors an Luft und bidestilliertem Wasser wurden

durch mindestens zehn Messungen bei Zimmertemperatur die Brechzahlen der fünf gesättigten Kohlenwasserstoffe (Äthan bis n-Hexan) gegenüber Vakuum für die Wellenlänge des He-Ne-Lasers (632,99 nm im Vakuum) bestimmt.

c) Messung der Dichte-, Druck- und Brechzahländerung

1) Versuchsaufbau

Die Meßapparatur besteht aus einem Mach-Zehnder-Interferometer mit einer eingebauten temperierbaren Druckkammer, einer Quecksilberdruckpresse mit angeschraubtem Edelstahlmanometer, einer elektronischen Zähleinrichtung zur Zählung der Interferenzstreifen und einem He-Ne-Laser mit einer Leistung von 8 mW als Lichtquelle, der starr mit dem Interferometer verbunden ist.

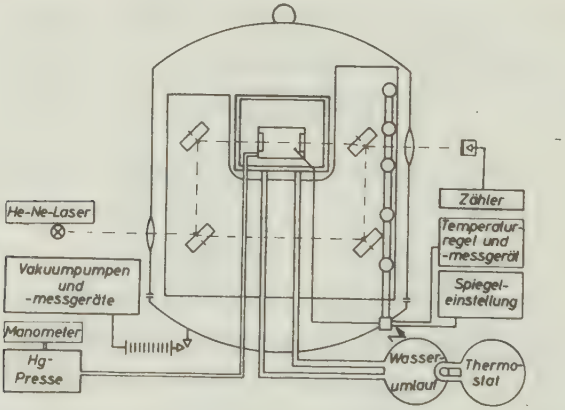

Bild 3. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Das Interferometer steht in einem zweiteiligen Rezipienten aus Stahl von ca. 0,75 m^3 Inhalt, dessen Haube mit

einem Flaschenzug abgehoben werden kann. Alle zum Interferometer und der Kammer führenden Zuleitungen verlaufen durch den feststehenden Boden des Rezipienten. Mit Hilfe einer Rotations- und Rootspumpe (Saugleistung : 60 m^3/h) kann ein Vakuum von ca. 1.10^{-3}mbar erzeugt werden, das unkontrollierbare Streifenbewegungen bei höheren Temperaturen verhindert und die Wäremeabgabe der Kammer und Thermostatenleitungen mindert. Quecksilberdruckpresse und Rezipient mit eingebautem Interferometer, Laser und Thermostat stehen auf einer Schwingungsdämpfungseinrichtung, die sich aus zwei großen Holzplatten mit vier dazwischenliegenden Gummeschläuchen unter den vier Füßen des Rezipienten zusammensetzt. Die vier Schläuche werden soweit aufgeblasen, daß der Abstand zwischen den beiden Platten ca. 20 mm beträgt. Infolge der großen Masse der gesamten Meßeinrichtung werden durch diese Dämpfungseinrichtung Erschütterungen des Fußbodens, die eine Zählung der Streifen sehr erschweren, völlig unterdrückt.

Der Kolben der Quecksilberdruckpresse wird während des Meßvorgangs durch einen an die Presse angeflanschten Motor bewegt, so daß auch hier keine störenden Erschütterungen, etwa durch Handbetrieb, auftreten können.

Das Mach-Zehnder-Interferometer besitzt eine 40 cm lange Meß- und Vergleichsstrecke, vier Spiegel mit Durchmessern von 7 cm und die Mechanik der Zeiss'schen Spiegeleinstellung [31]. Die Spiegel werden einmal mit einem Theodoliten, einem Nivellier und einem Quecksilber-

spiegel als Horizontalnormal [32] justiert. Sie können auch mittels einer Fernbedienung eingestellt werden, wenn der Rezipient geschlossen ist. Bild 3 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

2) Druckkammer

Die in Bild 4 im Querschnitt gezeigte Druckkammer besteht aus zwei massiven Edelstahlzylindern (Remanit 1880 ST) von je 90 mm Länge und 200 mm Durchmesser mit je einer in Achsrichtung gebohrten Meßstrecke von 60 mm Länge und 40 mm Durchmesser. Die drei

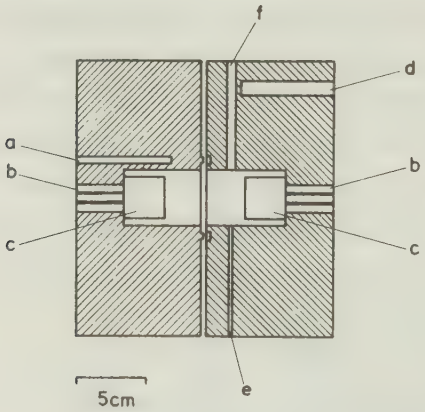

Bild 4. Querschnitt der Druckkammer
a Bohrung für Thermistoren,
b Bohrungen für Laserstrahl,
c planparallele Platten,
d Bohrungen für Heizpatronen,
e Bohrung zum Einpressen von Quecksilber,
f Bohrung zum Evakuieren und Einfüllen der Substanzen

Bohrungen (b in Bild 4) an den Stirnflächen der Kammerhälften, durch die der Laserstrahl verläuft, werden von

durch ca. 30 mm dicke, auf $\lambda/10$ planparallele Kronglasscheiben (c) verschlossen.
Die eine Kammerhälfte hat oben eine Bohrung (f) mit angeschraubtem Ventil zum Evakuieren und Füllen mit der Meßsubstanz und unten eine Bohrung (e), an die das von der Quecksilberdruckpresse kommende Edelstahlrohr angeschraubt ist.
In beiden Kammerhälften gibt es je zwei Bohrungen (a) für die Temperaturmeßfühler und je 20 Bohrungen (d) für die Heizpatronen. Die beiden Zylinder sind mit acht Bolzen (M 16 x 1,5) zusammengeschraubt und so ausgerichtet, daß die Scheiben parallel zueinander stehen.

Die Kammer umgibt im Interferometer vollständig ein wasserdurchströmter Temperiermantel , der einerseits das empfindliche Interferometer vor zu großer Wärmestrahlung schützen und andererseits die Kammer indirekt kühlen soll. Vor Einbau in das Interferometer wurde die Kammer bis zu Drücken von 250 bar auf Dichtigkeit geprüft.

3) Meßvorgang

Nach Einbau wurde die Kammer durch Autokollimation so zum Laserstrahl ausgerichtet, daß die Scheiben, die die Beobachtungslöcher abdichten, senkrecht zum einfallenden Lasarstrahl standen und nach Temperierung der Kammer auf Zimmertemperatur die Kobenstellung der Druckpresse V_K bestimmt, bei der die Druckkammer ganz mit Quecksilber gefüllt war. Sodann erfolgte die Messung der Kompressibili-

tät des Systems - Druckkammer, Presse, Rohrleitungen und Quecksilber - durch Kompression des Quecksilbers bis zu Drücken von ca. 200 bar. Dies wurde für alle vorgesehenen Meßtemperaturen mehrfach wiederholt. Nach Zurückstellung des Kolbens der Druckpresse, Einfüllung der Meßsubstanz und Einstellung auf die Temperaturen, die den unter a) bei den Ausgangsdichtemessungen genannten entsprachen, wurde mittels der Druckpresse Quecksilber in die Kammer gedrückt, um das Volumen, das Flüssigkeit und Dampf im thermodynamischen Gleichgewicht enthält, zu verkleinern. Solange bei der Komprimierung Dampf kondensierte blieben die Interferenzstreifen unverändert. Erst als aller Dampf kondensiert war und ein weiteres Einpressen von Quecksilber eine Dichteänderung der nur noch vorhandenen Flüssigkeit bewirkte, fingen die Interferenzstreifen an zu wandern. Dies war ein sehr empfindliches Kriterium für das alleinige Vorhandensein der flüssigen Phase der Substanz in der Kammer. Die zugehörige Stellung des Kolbens der Druckpresse V'_{Fl} wurde abgelesen und ergab das Flüssigkeitsvolumen $V_{Fl} = V_K - V'_{Fl}$.
Über die aus a) bekannte Dichte konnte die Masse der Flüssigkeit ($m = \rho \cdot V_{Fl}$) und damit die der eingefüllten Substanz berechnet werden. Nach jeder bei den verschiedenen Temperaturen druchgeführten Meßreihe zur Bestimmung der LL-Funktionen, wurden diese Messungen zur Be-

stimmung des Flüssigkeitsvolumens wiederholt.
Nach Temperierung der Kammer auf die gewünschte Temperatur erfolgte die Brechzahländerung durch definiertes Einpressen von Quecksilber in die Druckkammer, was eine Volumenverkleinerung bzw. Dichtevergrößerung der flüssigen Substanz bei Temperaturen unter der kritischen bzw. der gasförmigen Substanz bei Temperaturen oberhalb der kritischen ergab. Dabei wurden die Interferenzstreifen elektronisch über Photodioden von einem sechsstelligen Vorwärts-Rückwärtszähler gezählt und gleichzeitig am Oszillographen beobachtet.
Quecksilber wurde möglichst so viel eingepreßt, daß einerseits der Zeiger des angeschlossenen Manometers auf einem Skalenteilstrich der Spiegelskala stand, um Ableseungenauigkeiten zu vermeiden, und andererseits etwa 300 bis 500 Streifen gezählt werden konnten.
An der Druckpresse wurden die zugehörigen Volumina V_S abgelesen, nachdem nach Abstellung des Antriebmotors ein eventuelles Nachlaufen der Streifen infolge Ausgleichs eines möglichen Dichtegradienten abgewartet wurde.
Die elektronisch geregelte und auf 0,005 K konstant gehaltene Temperatur der Kammer konnte mit zwei Thermistoren gemessen und auf einem Schreiber registriert werden.
Alle untersuchten Kohlenwasserstoffe wurden bei Zimmertemperatur (ca. 20° C) und dann bei mindestens vier bis fünf weiteren Temperaturen, wovon je eine in der Nähe unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur der je-

weiligen Substanz lag, gemessen. Bis auf n-Hexan, das nur unterhalb der kritischen Temperatur, d.h. nur in flüssiger Phase untersucht wurde, erfolgten Messungen bei den anderen vier Substanzen also jeweils im flüssigen ($T_{Meß} < T_k$) und im gasförmigen ($T_{Meß} > T_k$) Aggregatzustand.

4) Meßunsicherheiten

Die Brechzahlen und die Brechzahländerungen wurden interferometrisch bei einer Temperaturschwankung von höchstens 0,005 K mit einer Meßunsicherheit von $\pm 5.10^{-5}$ gemessen. Mit diesem Wert ist für den in Frage kommenden Bereich der Brechzahlmessung der Fehlerbeitrag zur Gleichung (8) höchstens $\pm 3.10^{-4}$.

Die Dichten von Äthan, Propan und n-Butan bei ca. 20° C wurden bei Sliwinski [20], zu dessen Arbeitsgruppe auch der Verfasser gehörte, entnommen. Sie sind mit einer relativen Unsichertheit von $\pm 2{,}5.10^{-4}$ behaftet. Die Dichten von n-Pentan und n-Hexan wurden mit einer digitalen Dichtemeßeinrichtung ebenfalls bei ca. 20° C mit einer relativen Unsicherheit $\leq \pm 1.10^{-4}$ bestimmt. Die Dichtezunahme wurde durch eine Volumenverkleinerung unter gleichzeitiger Druckerhöhung erreicht. Das eingestellte Volumen ließ sich an einer Quecksilberdruckpresse mit einer Meßunsicherheit $< 0{,}001$ cm^3 bei einem Volumenbereich von 20 bis 80 cm^3 ablesen, so daß unter Berücksichtigung der Kompressibilität des Quecksilbers und des Ge-

samtsystems bei den verschiedenen Temperaturen die relative Unsicherheit der Dichte nie größer als $\pm 5.10^{-4}$ wurde. Dadurch konnte die in Abschnitt 2. geforderte Meßgenauigkeit der LL-Funktion von 0,1% eingehalten werden.

Die Temperaturen wurden mit Thermistoren gemessen, die mehrmals an geeichte Quecksilberthermometer (Skalenwert 0,01 K) angeschlossen wurden. Dabei zeigte sich nach Messungen bei hohen Temperaturen eine geringfügige Nullpunktänderung der Thermistoren bis zu 0,03 K. Da es nicht möglich war, die Thermistoren nach jeder Meßreihe nachzukalibrieren, muß für die Temperaturmessung eine Unsicherheit von 0,05 K bis 0,1 K angenommen werden. Während eines isothermen Meßvorgangs waren die Temperaturen aber auf 0,005 K konstant. Die Temperaturdifferenz der bei Zimmertemperatur bestimmten Ausgangsdichten und -brechzahlen war kleiner als 0,01 K.

Die Drücke wurden mit einem an die Hg-Druckpresse angeschlossenen Edelstahlmanometer der Güteklasse 0,2 gemessen. Die entsprechende relative Meßunsicherheit von 2.10^{-3} wurde, wie die Kalibrierung mit einem Kolbenmanometer zeigte, für den ganzen Meßbereich von 0 bis 600 at eingehalten. Durch die kleinere Meßgenauigkeit für Druck und Temperatur ergibt sich für die LL^*-Funktion nach Gleichung (5) eine relative Meßunsicherheit von ca. 0,5% bis 0,8%.

4. Meßergebnisse

a) Substanzen

In Tabelle I sind die untersuchten Substanzen mit den von der Lieferfirma (Fluka AG, Buchs, Schweiz) angegebenen Reinheitsgraden sowie denjenigen, die aus gaschromatographischen Analysen im chemischen Labor der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig ermittelt wurden, aufgeführt. Zusätzlich sind die Tabellenwerken [33] entnommenen molaren Massen und kritischen Daten angegeben.

Tabelle I

Substanz	Reinheit (Fluka) Mol-%	Reinheit (PTB) Mol-%	$M\left(\frac{g}{mol}\right)$	T_k(K)	P_k(bar)	$\rho/M\ \left(\frac{mol}{cm^3}\right)$
C_2H_6	99,996	99,996	30,070	305,42	48,8	0,00675
C_3H_8	≥99,9	99,999	44,097	369,95	42,5	0,00513
C_4H_{10}	99,96	99,98	58,124	425,15	38,0	0,00387
C_5H_{12}	≥99,96	99,993	72,151	469,75	33,7	0,00322
C_6H_{14}	99,94	99,94	86,178	507,85	30,3	0,00272

b) Dichte, Brechzahl und daraus berechnete Funktionen

Die Dichten wurden nach der Gleichung

$$\rho = \frac{m}{V_K - V_S} \qquad (13)$$

unter Berücksichtigung der Kompressibilität errechnet. Die gleichzeitigen interferometrischen Messungen liefern die Brechzahländerung, die bei konstanter Temperatur nach der Beziehung

$$\Delta n = \Delta z \cdot \lambda / L \qquad (14)$$

mit Δz Anzahl der an den Photodioden vorbeigelaufenen Interferenzstreifen, L Länge der mit Substanz gefüllten Meßstrecke und λ Lichtwellenlänge des He-Ne-Lasers im Vakuum (632,99 nm) berechnet werden können.
Die Länge der mit Substanz gefüllten Meßstrecke wurde mittels einer großen Mikrometerschraube und außerdem interferentiell durch Einströmenlassen von Luft unter Normalbedingungen in die vorher evakuierte Kammer bei gleichzeitiger Zählung der Interferenzstreifen ermittelt, die thermische Ausdehnung der Meßstrecke über die Ausdehnungsformel berechnet und durch Zählung der Interferenzstreifen beim Aufheizen der evakuierten Kammer gemessen und bei der Berechnung der Brechzahländerung berücksichtigt.
In den Tabellen II bis VI sind die Meßergebnisse und die sich daraus ergebenden LL- und LL*-Funktionen zusammengestellt. Bei jeder Temperatur wurden mindestens zwei Meßreihen durchgeführt, traten dabei wesentliche Unterschiede auf, wurden die Meßreihen mehrmals wiederholt.
Die Drücke sind in bar angegeben. Sie wurden jedoch mit einem bisher üblichen Manometer in at gemessen und wie in 3.a)3) angegeben auf volle Skalenteile eingestellt. Wegen des Umrechungsfaktors sind die bar-Angaben daher nicht ganzzahlig.

Tabelle II - VI: Drücke, Dichten, Brechzahlen, Kompressibilitätszahlen und LL-Funktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, n = 2, ... 6 .

Tabelle II: Äthan

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	a) T = 293,18 K (t = 20,03°C)				
40,31	0,33892	1,19861	14,67	11,27	76,83
41,38	0,34085	1,19980	14,92	11,27	75,27
47,07	0,34928	1,20489	16,63	11,27	67,78
52,96	0,35632	1,20932	18,33	11,27	61,47
60,80	0,36382	1,21399	20,62	11,27	54,68
68,65	0,37036	1,21790	22,87	11,26	49,20
78,45	0.37725	1,22219	25,65	11,26	43,91
90,22	0,38407	1,22650	28,98	11,27	38,88
103,95	0,39084	1,23070	32,81	11,27	34,34
117,68	0,39684	1,23450	36,58	11,26	30,79
136,22	0,40380	1,23885	41,61	11,27	27,07
156,91	0,41109	1,24398	47,09	11,27	23,92
	b) T = 303,91 K (t = 30,76°C)				
47,17	0,26739	1,15599	20,99	11,34	54,00
47,27	0,26966	1,15703	20,86	11,31	54,15
47,56	0,27776	1,16185	20,38	11,31	55,49
48,54	0,28527	1,16645	20,25	11,31	55,86
49,13	0,29326	1,17128	19,94	11,31	56,72
50,51	0,30137	1,17606	19,94	11,30	56,65
52,96	0,31134	1,18223	20,24	11,30	55,84
56,09	0,32068	1,18779	20,82	11,29	54,26
58,84	0,32697	1,19161	21,42	11,29	52,73
62,76	0,33457	1,19623	22,32	11,29	50,57
66,69	0,34080	1,20003	23,29	11,29	48,47
70,61	0,34600	1,20319	24,29	11,28	46,47
74,53	0,35083	1,20613	25,28	11,28	44,63

Tabelle II

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	b) T = 303,91 K (t = 30,76°C)				
78,45	0,35485	1,20859	26,31	11,28	42,88
86,30	0,36196	1,21294	28,31	11,28	39,75
94,14	0,36812	1,21676	30,44	11,28	37,06
101,99	0,37355	1,22000	32,49	11,27	34,69
107,87	0,37738	1,22231	34,02	11,27	33,12
117,68	0,38275	1,22575	36,59	11,27	30,80
131,41	0,38978	1,23007	40,12	11,27	28,08
143,18	0,39537	1,23353	43,10	11,26	26,14
156,91	0,40093	1,23706	46,57	11,27	24,19
166,71	0,40468	1,23916	49,03	11,25	22,96
	c) T = 306,12 K (t = 32,97°C)				
49,52	0,24262	1,14041	24,12	11,29	46,80
49,62	0,25252	1,14598	23,22	11,26	48,50
50,21	0,26271	1,15208	22,58	11,26	49,86
50,80	0,27242	1,15792	22,03	11,26	51,11
51,39	0,28207	1,16381	21,52	11,26	52,33
52,86	0,29174	1,16982	21,41	11,27	52,67
54,82	0,30090	1,17567	21,52	11,29	52,47
56,88	0,30525	1,18069	22,02	11,28	51,95
58,84	0,31568	1,18440	22,02	11,28	51,20
60,80	0,32077	1,18737	22,39	11,27	50,32
64,82	0,32936	1,19262	23,25	11,28	48,46
68,65	0,33560	1,19670	24,17	11,28	46,68
74,53	0,34414	1,20201	25,59	11,28	44,10
78,45	0,34873	1,20481	26,58	11,28	42,45
88,26	0,35838	1,21079	29,10	11,28	38,77
98,07	0,36654	1,21585	31,61	11,28	35,69
107,87	0,37311	1,21988	34,16	11,28	33,02

Tabelle II

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	c) T = 306,12 K (t = 32,97°C)				
117,68	0,37892	1,22353	36,69	11,28	30,74
133,37	0,38738	1,22882	40,68	11,28	27,73
145,14	0,39299	1,23226	43,63	11,28	25,84
156,91	0,39783	1,23555	46,60	11,27	24,19
166,71	0,40174	1,23765	49,27	11,27	22,99
	d) T = 342,78 K (t = 69,63°C)				
96,30	0,23756	1,13743	42,77	11,29	26,39
98,07	0,24281	1,14054	42,61	11,29	26,49
100,23	0,24958	1,14462	42,37	11,29	26,64
101,99	0,25369	1,14708	42,42	11,29	26,61
103,95	0,25895	1,15022	42,36	11,29	26,65
107,87	0,26723	1,15523	42,59	11,29	26,51
111,80	0,27500	1,15995	42,89	11,29	26,33
115,72	0,28205	1,16425	43,29	11,29	26,09
117,68	0,28552	1,16634	43,49	11,29	25,97
123,56	0,29494	1,17204	44,20	11,29	25,55
129,45	0,30281	1,17677	45,10	11,29	25,03
135,33	0,31005	1,18110	46,05	11,28	24,48
141,22	0,31645	1,18500	47,08	11,28	23,96
147,10	0,32211	1,18846	48,18	11,28	23,42
156,91	0,33052	1,19358	50,09	11,28	22,52
166,71	0,33843	1,19838	51,97	11,27	21,70
	e) T = 361,85 K (t = 88,70°C)				
121,11	0,23579	1,13595	51,34	11,25	21,92
127,49	0,24819	1,14343	51,34	11,26	21,94
131,41	0,25503	1,14767	51,50	11,27	21,89
137,29	0,26454	1,15342	51,87	11,28	21,74

Tabelle II

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	e) T = 361,85 K (t = 88,70°C)				
143,18	0,27285	1,15848	52,45	11,28	21,51
151,02	0,28291	1,16464	53,35	11,29	21,15
156,91	0,28950	1,16867	54,17	11,29	20,85
166,71	0,29947	1,17476	55,64	11,29	20,29

Tabelle III: Propan

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	a) T = 293,20 K (t = 20,05°C)				
7,85	0,49989	1,28999	2,839	15,99	563,2
8,73	0,50006	1,29011	3,157	15,99	506,4
9,32	0,50014	1,29017	3,370	15,99	474,5
11,77	0,50083	1,29058	4,250	15,99	460,1
15,50	0,50178	1,29118	5,586	15,99	286,2
39,23	0,50773	1,29499	13,98	15,99	114,4
41,58	0,50829	1,29534	14,80	15,99	108,0
62,76	0,51323	1,29840	22,12	15,99	72,27
90,22	0,51913	1,30199	31,44	15,99	50,83
117,68	0,52477	1,30531	40,57	15,97	39,37
156,91	0,53244	1,30953	53,31	15,94	29,90
166,71	0,53507	1,31056	56,36	15,91	28,24
	b) T = 326,81 K (t = 53,66°C)				
17,95	0,44650	1,25717	6,52	16,01	292,2
31.38	0,45400	1,26183	11,22	16,01	142,8
43,15	0,45997	1,26548	15,22	16,01	105,2
60,80	0,46782	1,27041	21,09	16,01	75,92
78,45	0,47468	1,27450	27,53	16,00	59,66
98,07	0,48118	1,27851	32,64	16,00	48,38
117,68	0,48694	1,28204	39,22	16,00	40,79
139,26	0,49285	1,28566	45,86	15,99	34,88
156,91	0,49723	1,28834	51,21	15,99	31,22
166,71	0,49953	1,28975	54,16	15,99	29,51
	c) T = 361,89 K (t = 88,74°C)				
37,17	0,34425	1,19597	15,82	16,07	102,9
39,23	0,35442	1,20190	16,22	16,06	99,00
41,58	0,36172	1,20621	16,85	16,05	95,29

Tabelle III

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	c) T = 361,89 K (t = 88,74°C)				
45,11	0,37120	1,21188	17,81	16,05	90,12
49,03	0,37903	1,21656	18,96	16,05	84,65
52,96	0,38546	1,22041	20,13	16,05	79,69
56,88	0,39121	1,22386	21,31	16,04	75,29
62,76	0,39823	1,22803	23,10	16,04	69,43
70,61	0,40645	1,23298	25,46	16,03	62,98
78,45	0,41317	1,23705	28,22	16,03	57,61
88,26	0,42041	1,24143	30,77	16,03	52,10
100,03	0,42803	1,24605	34,25	16,03	46,79
115,72	0,43631	1,25109	38,87	16,02	41,22
135,33	0,44559	1,25672	44,51	16,02	35,99
154,95	0,45357	1,26160	50,67	16,02	31,99
157,10	0,45443	1,26208	50,67	16,01	31,60
	d) T = 283,45 K (t = 110,30°C)				
46,97	0,20834	1,11706	31,19	16,15	51,79
46,97	0,21033	1,11825	30,89	16,16	52,30
46,97	0,21859	1,12303	29,70	16,16	54,36
47,07	0,22673	1,12776	28,72	16,16	56,27
47,17	0,23676	1,13378	27,56	16,18	58,73
47,27	0,24458	1,13848	26,73	16,20	60,60
	e) T = 387,63 K (t = 114,48°C)				
50,80	0,20858	1,11719	33,35	16,15	48,46
51,00	0,21713	1.12217	32,13	16,16	50,27
51,29	0,22587	1,12727	31,07	16,16	52,01
51,78	0,23504	1,13260	30,14	16,16	53,62
52,47	0,24309	1,13735	29,53	16,17	54,75
52,86	0,25393	1,14368	28,48	16,17	56,77
52,96	0,25643	1,14513	28,26	16,17	57,22

Tabelle III

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	z.10^2	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	e) T = 387,63 K (t = 114,48°C)				
53,55	0,26544	1,15039	27,60	16,17	58,57
54,43	0,27354	1,15514	27,22	16,17	59,38
55,11	0,28278	1,16048	26,67	16,16	60,58
56,39	0,29205	1,16584	26,42	16,15	61,12
57,37	0,30127	1,17112	26,05	16,14	61,93
58,84	0,31039	1,17652	25,94	16,13	62,18
60.80	0,31997	1,18206	26,24	16,12	61,98
62,96	0,32834	1,18695	26,24	16,11	61,40
66,69	0,34004	1,19380	26,83	16,10	59,98
70,61	0,34995	1,19973	27,61	16,10	58,31
76,49	0,36094	1,20625	29,00	16,09	55,49
84,34	0,37272	1,21327	30,96	16,09	51,95
92,18	0,38237	1,21903	32,99	16,08	48,75
	f) T = 397,37 K (t = 124,22°C)				
57,47	0,20871	1,11734	36,75	16,16	43,97
58,55	0,21743	1,12235	35,94	16,16	44,95
59,04	0,22624	1,12744	34,83	16,16	46,39
60,12	0,23546	1,13277	34,08	16,15	47,40
60,70	0,24360	1,13751	33,26	16,15	48,57
61,98	0,25445	1,14381	32,51	16,15	49,68
63,16	0,26614	1,15057	31,67	16,14	50,96
64,72	0,27695	1,15685	31,19	16,14	51,73
66,69	0,28850	1,16359	30,85	16,13	52,28
68,65	0,29805	1,16918	30,74	16,13	52,46
70,61	0,30659	1,17409	30,74	16,11	52,42
72,57	0,31410	1,17843	30,84	16,10	52,22
74,53	0,32017	1,18199	31,07	16,10	51,82
76,49	0,32586	1,18534	31,33	16,10	51,38
78,45	0,33087	1,18827	31,65	16,09	50,85

Tabelle II

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	f) T = 397,37 K (t = 124,22°C)				
80,42	0,33546	1,19093	31,99	16,09	50,28
82,38	0,33990	1,19353	32,35	16,08	49,72
84,34	0,34385	1,19585	32,74	16,08	49,12
86,30	0,34751	1,19800	33,15	16,08	48,50
88,26	0,35085	1,19996	33,58	16,07	47,87
94,54	0,36060	1,20570	34,99	16,07	45,91
101,99	0,37012	1,21135	36,78	16,06	43,66
111,80	0,38053	1,21755	39,21	16,05	40,94
121,60	0,38950	1,22283	41,67	16,04	38,50
135,33	0,40028	1,22930	45,13	16,04	35,54
151,02	0,41037	1,23535	49,12	16,03	32,64
166,71	0,41907	1,24057	53,10	16,03	30,18
	g) T = 406,21 K (t = 133,06°C)				
64,72	0,20896	1,11742	40,44	16,15	39,93
66,49	0,22139	1,12455	39,21	16,14	41,17
68,16	0,23371	1,13165	38,08	16,14	42,39
69,63	0,24394	1,13757	37,27	16,14	43,30
71,49	0,25624	1,14470	36,43	16,13	44,29
73,55	0,26761	1,15134	35,91	16,13	44,96
76,49	0,28046	1,15879	35,61	16,12	45,28
84,34	0,30816	1,17494	35,73	16,11	45,07
90,22	0,32234	1,18324	36,54	16,10	44,05
96,11	0,33437	1,19035	37,28	16,09	42,88

Tabelle IV: n-Butan

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	a) T = 293,18 K (t = 20,03°C)				
1,77	0,57855	1,33190	0,728	20,60	2831,9
13,83	0,58081	1,33309	6,42	20,59	362,7
39,23	0,58453	1,33547	16,00	20,59	128,7
78,45	0,58825	1,33778	31,69	20,59	64,74
117,68	0,59544	1,34216	47,11	20,58	43,67
156,91	0,60048	1,34530	61,91	20,58	33,02
	b) T = 326,87 K (t = 53,72°C)				
5,20	0,53696	1,30575	2,069	20,60	994,9
39,23	0,54484	1,31062	15,40	20,60	133,8
78,45	0,55304	1,31570	30,34	20,59	67,88
117,78	0,56004	1,32012	44,98	20,60	45,79
156,91	0,56637	1,32408	59,25	20,60	34,76
	c) T = 373,08 K (t = 99,93°C)				
14,32	0,46705	1,26269	5,739	20,58	338,3
25,50	0,47342	1,26659	0,1009	20,58	204,0
33,34	0,47735	1,26907	13,09	20,59	157,3
43,15	0,48207	1,27200	16,77	20,60	122,8
50,99	0,48540	1,27407	19,69	20,60	104,6
60,80	0,48952	1,27657	23,27	20,60	88,50
72,57	0,49403	1,27935	27,53	20,60	74,84
84,34	0,49814	1,28185	31,73	20,60	64,93
96,11	0,50205	1,28423	35,87	20,60	57,42
107,87	0,50567	1,28644	40,02	20,60	51,53
125,53	0,51054	1,28942	46,07	20,60	44,71
139,26	0,51420	1,29166	50,81	20,60	40,58
156,91	0,51851	1,29431	56,71	20,60	36,32
166,71	0,52092	1,29576	59,97	20,59	34,34

Tabelle IV

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	d) T = 423,25 K (t = 150,10°C)				
35,50	0,33232	1,18421	17,56	20,68	117,2
37,27	0,34646	1,19181	17,68	20,62	116,1
39,23	0,35829	1,19843	18,00	20,60	113,9
41,19	0,36640	1,20307	18,48	20,59	110,9
43,15	0,37322	1,20703	19,10	20,59	107,8
45,11	0,37884	1,21029	19,58	20,58	104,7
47,07	0,38387	1,21325	20,16	20,58	101,6
49,03	0,38833	1,21586	20,76	20,58	98,70
52,96	0,39599	1,22036	21,98	20,58	93,17
56,88	0,40228	1,22404	23,24	20,58	88,12
60,80	0,40810	1,22748	24,49	20,58	83,63
64,72	0,41297	1,23039	25,74	20,58	79,51
68,65	0,14747	1,23307	27,03	20,58	75,78
74,53	0,42361	1,23672	28,92	20,58	70,83
78,45	0,42727	1,23891	30,19	20,59	67,88
86,30	0,43373	1,24276	32,71	20,59	62,64
96,11	0,44090	1,24703	35,83	20,58	57,17
105,91	0,44717	1,25076	38,94	20,58	52,61
117,68	0,45382	1,25473	42,63	20,58	47,23
129,45	0,45994	1,25841	46,27	20,58	44,27
143,18	0,46651	1,26235	50,40	20,58	40,59
156,91	0,47228	1,26583	54,62	20,58	37,50
	e) T = 435,50 K (t = 162,35°C)				
42,66	0,27576	1,15134	24,83	20,64	83,10
43,05	0,28910	1,15892	23,90	20,63	86,32
43,35	0,29997	1,16497	23,20	20,61	88,87
44,62	0,31156	1,17149	22,96	20,60	89,61
45,11	0,31712	1,17466	22,82	20,60	90,21
45,90	0,32380	1,17849	22,74	20,60	90,52

Tabelle IV

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
		e) T = 435,50 K (t = 162,35°C)			
47,07	0,33226	1,18335	22,74	20,60	90,56
48,94	0,34249	1,18927	22,94	20,60	89,80
51,00	0,35286	1,19521	23,20	20,60	88,75
54,13	0,36287	1,20112	23,95	20,60	86,01
56,88	0,37041	1,20552	24,65	20,60	83,56
60,80	0,37935	1,21071	25,73	20,59	80,04
64,72	0,38704	1,21523	26,84	20,59	76,72
70,61	0,39642	1,22073	28,59	20,59	72,02
78,75	0,40684	1,22686	31,07	20,59	66,27
86,30	0,41395	1,23104	33,39	20,59	61,52
96,11	0,42366	1,23678	36,41	20,59	56,53
107,87	0,43264	1,24213	40,03	20,59	51,43
117,68	0,43923	1,24603	43,01	20,58	47,86
131,41	0,44743	1,25089	47,15	20,58	43,65
145,14	0,45476	1,25527	51,23	20,58	40,17
156,91	0,46033	1,25859	54,72	20,58	37,61
		f) T = 443,45 K (t = 170,30°C)			
48,54	0,25067	1,13654	30,52	20,55	67,31
48,84	0,25267	1,13773	29,95	20,56	67,47
49,03	0,26087	1,14247	29,63	20,58	69,44
49,62	0,27122	1,14839	28,83	20,59	71,37
50,80	0,28364	1,15556	28,23	20,60	72,97
51,39	0,29368	1,16144	27,58	20,62	74,76
52,96	0,30612	1,16854	27,27	20,62	75,61
54,92	0,31860	1,17568	27,17	20,62	75,87
56,88	0,32927	1,18164	27,23	20,60	75,63
58,84	0,33778	1,18655	27,89	20,60	75,00
60,80	0,34501	1,19070	27,78	20,59	74,12
62,76	0,35109	1,19425	28,18	20,60	73,08
64,72	0,35665	1,19746	28,61	20,59	71,98
68,65	0,36654	1,20321	29,57	20,59	69,65

Tabelle IV

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	z.10^2	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	f) T = 443,45 K (t = 170,30°C)				
74,53	0,37780	1,20980	31,10	20,59	66,22
80,42	0,38705	1,21524	32,75	20,60	62,88
88,26	0,39749	1,22139	35,00	20,60	58,84
96,11	0,40595	1,22638	37,32	20,60	55,18
107,87	0,41678	1,23276	40,80	20,59	50,47
117,68	0,42443	1,23726	43,71	20,59	47,10
133,37	0,43530	1,24367	48,30	20,58	42,61
133,37	0,43530	1,24367	48,30	20,58	42,61
147,10	0,44328	1,24841	52,31	20,58	39,34
156,91	0,44842	1,25148	55,16	20,58	37,31
166,71	0,45321	1,25432	57,99	20,58	35,48
	g) T = 454,85 K (t = 181,70°C)				
56,00	0,25109	1,13674	34,28	20,54	59,94
56,88	0,25937	1,14148	33,73	20,56	60,99
58,06	0,26964	1,14740	33,09	20,57	62,17
58,84	0,27680	1,15155	32,67	20,59	63,01
60,80	0,29005	1,15925	32,22	20,61	63,96
62,76	0,30197	1,16612	31,94	20,62	64,53
64,72	0,31180	1,17181	31,90	20,62	64,63
66,69	0,32048	1,17678	31,98	20,62	64,47
68,65	0,32777	1,18094	32,19	20,62	64,04
70,62	0,33433	1,18472	32,46	20,61	63,51
72,57	0,34046	1,18829	32,76	20,62	62,93
74,53	0,34577	1,19136	33,13	20,62	62,23
78,45	0,35514	1,19681	33,95	20,62	60,72
82,38	0,36292	1,20132	34,89	20,61	59,09
88,26	0,37297	1,20718	36,37	20,61	56,67
96,11	0,38406	1,21364	38,46	20,61	53,58
105,91	0,39548	1,22033	41,16	20,61	50,06

Tabelle IV

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	g) T = 454,85 K (t = 181,70°C)				
117,68	0,40686	1,22701	44,45	20,60	46,35
133,47	0,41970	1,23448	48,88	20,59	42,13
145,14	0,42780	1,23923	52,14	20,59	39,48
156,91	0,43478	1,24336	55,47	20,58	37,11
166,71	0,44026	1,24662	58,20	20,58	35,36

Tabelle V: n-Pentan

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	. n	z.10^2	LL($\frac{cm^3}{mol}$)	LL*($\frac{cm^3}{mol}$)
	a) T = 293,03 K (t = 19,88°C)				
0,39	0,62367	1,35688	0,185	25,33	1360,1
39,23	0,62816	1,35971	18,49	25,33	137,0
78,45	0,63265	1,36252	37,63	25,33	68,97
117,68	0,63670	1,36510	54,74	25,33	46,27
147,10	0,63963	1,36695	68,11	25,33	37,19
166,71	0,64157	1,36816	76,95	25,32	32,91
	b) T = 372,90 K (t = 99,75°C)				
5,79	0,54788	1,30712	2,465	25,29	1023,8
11,77	0,54685	1,30831	8,004	25,30	505,2
25,50	0,55057	1,31074	10,78	25,31	234,8
39,23	0,55411	1,31304	16,47	25,32	153,7
62,76	0,56008	1,31673	26,08	25,32	96,56
78,45	0,56380	1,31901	32,38	25,32	78,80
105,91	0,56965	1,32260	43,27	25,31	58,50
125,53	0,57350	1,32498	50,94	25,31	49,69
156,91	0,57926	1,32853	63,00	25,31	40,15
166,71	0,58097	1,32959	66,78	25,31	37,90
	c) T = 402,35 K (t = 129,20°C)				
10,30	0,50617	1,28373	4,386	25,32	577,1
14,12	0,50809	1,28492	5,992	25,32	422,1
23,54	0,51247	1,28763	9,906	25,33	255,7
39,23	0,51905	1,29172	16,30	25,33	163,0
54,92	0,52514	1,29546	22,56	25,33	112,3
66,69	0,52929	1,29798	27,17	25,33	93,23
78,45	0,53312	1,30040	31,74	25,34	79,83
98,07	0,53519	1,30400	39,23	25,33	64,57
117,68	0,54440	1,30716	46,62	25,33	54,32

Tabelle V

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	c) T = 402,35 K (t = 129,20°C)				
156,91	0,55402	1,31301	61,08	25,32	41,45
166,71	0,55621	1,31421	64,65	25,32	39,16
	d) T = 452,75 K (t = 179,60°C)				
25,50	0,40231	1,22298	12,15	25,43	209,3
26,38	0,40450	1,22416	12,50	25,42	203,4
29,42	0,41264	1,22884	13,67	25,41	185,9
31,38	0,41705	1,23139	14,42	25,40	176,1
33,34	0,42116	1,23373	15,19	25,40	167,4
37,27	0,42801	1,23769	16,69	25,39	152,1
39,23	0,43076	1,23929	17,45	25,38	145,4
43,15	0,43633	1,24252	28,57	25,38	133,9
49,03	0,44336	1,24665	21,20	25,37	119,7
54,92	0,44945	1,25022	23,42	25,37	108,3
60,80	0,45513	1,25355	25,61	25,36	99,10
68,65	0,46150	1,25732	28,51	25,36	88,95
78,45	0,46864	1,26155	32,09	25,36	79,02
88,26	0,47488	1,26523	35,62	25,35	71,17
98,07	0,48061	1,26861	39,11	25,35	64,81
107,87	0,48561	1,27157	42,58	25,34	59,52
117,68	0,49013	1,27425	46,02	25,34	55,06
131,41	0,49630	1,27791	50,75	25,33	50,00
147,10	0,50256	1,28163	56,10	25,33	45,14
166,71	0,50958	1,28580	62,71	25,32	40,37

Tabelle V

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	e) T = 473,15 K (t = 200,00°C)				
32,36	0,34077	1,18751	17,42	25,47	146,2
32,46	0,34309	1,18869	17,35	25,24	146,7
33,25	0,34937	1,19224	17,44	25,44	145,8
35,30	0,36592	1,20173	17,70	25,43	143,7
36,29	0,37218	1,20531	17,88	25,42	142,2
37,27	0,37727	1,20823	18,12	25,42	140,3
39,23	0,38399	1,21210	18,74	25,41	135,6
41,19	0,39026	1,21570	19,43	25,41	131,3
43,15	0,39546	1,21869	20,01	25,40	126,9
45,11	0,40049	1,22160	20,66	25,40	122,9
49,03	0,40851	1,22626	22,01	25,39	115,3
52,96	0,41521	1,23015	23,39	25,39	108,5
58,84	0,42381	1,23518	25,46	25,38	99,69
64,72	0,43126	1,23951	27,53	25,38	92,19
70,61	0,43772	1,24328	29,59	25,37	85,76
78,45	0,44516	1,24767	32,32	25,37	78,48
88,26	0,45305	1,25231	35,73	25,36	70,99
98,07	0,46012	1,25644	39,09	25,36	64,86
107,87	0,46624	1,26007	42,43	25,35	59,74
117,68	0,47188	1,26339	45,74	25,35	55,42
129,45	0,47815	1,26710	46,40	25,34	51,04
141,22	0,48377	1,27044	49,65	25,34	47,33
156,91	0,49046	1,27443	53,54	25,34	43,18
166,71	0,49437	1,27674	61,85	25,33	40,96
	f) T = 489,17 K (t = 216,02°C)				
38,74	0,34159	1,18835	20,12	25,51	126,8
39,03	0,34378	1,18953	20,14	25,50	126,6
39,72	0,35007	1,19308	20,13	25,49	126,7
41,19	0,35740	1,19726	20,45	25,48	124,7

Tabelle V

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	f) T = 489,17 K (t = 216,02°C)				
43,15	0,36683	1,20258	20,87	25,47	122,0
45,11	0,37469	1,20708	21,36	25,46	119,2
47,07	0,38176	1,21110	21,88	25,45	116,3
51,00	0,39145	1,21668	23,11	25,44	110,1
52,96	0,39625	1,21942	23,75	25,43	107,3
56,99	0,40396	1,22388	24,98	25,42	101,8
60,80	0,41057	1,22767	26,27	25,41	96,73
64,72	0,41673	1,23123	27,55	25,41	92,21
70,61	0,42445	1,23573	29,51	25,40	86,07
78,45	0,43307	1,24071	32,14	25,39	79,00
86,30	0,44057	1,24505	34,75	25,38	73,03
94,14	0,44725	1,24894	37,38	25,37	67,94
101,99	0,45319	1,25241	39,93	25,37	63,53
109,84	0,45863	1,25560	42,49	25,36	59,69
117,68	0,46334	1,25836	45,06	25,35	56,27
129,45	0,47016	1,25236	48,85	25,35	51,89
141,22	0,47644	1,26605	52,58	25,34	48,19
154,95	0,48282	1,26982	57,55	25,34	44,50
166,71	0,48784	1,27280	60,63	25,33	41,78

Tabelle VI: n-Hexan

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	a) T = 293,25 K (t = 20,10°C)				
0,098	0,64835	1,36780	0,053	29,91	559,40
18,24	0,65044	1,36899	9,909	29,90	301,6
39,23	0,65259	1,37027	21,25	29,89	140,7
78,45	0,65674	1,37267	42,22	29,87	70,75
117,68	0,66050	1,37488	62,97	29,86	47,42
156,91	0,66417	1,37704	83,50	29,85	35,74
166,71	0,66509	1,37754	88,60	29,84	33,68
	b) T = 362,25 K (t = 89,10°C)				
1,96	0,59175	1,33336	0,939	29,99	3164,4
39,23	0,59846	1,33768	18,75	30,00	159,9
78,45	0,60512	1,34186	37,10	30,00	80,87
117,68	0,61118	1,34558	55,09	29,99	54,44
156,91	0,61683	1,34906	72,47	29,99	40,43
166,71	0,16814	1,34983	77,17	29,99	38,86
	c) T = 403,60 K (t = 130,45°C)				
4,51	0,56539	1,31638	2,047	29,92	1460,0
7,85	0,56565	1,31697	3,835	29,96	841,2
10,98	0,56597	1,31756	4,984	30,00	601,7
31,38	0,57063	1,32114	14,12	30,06	212,8
58,84	0,57762	1,32551	26,16	30,06	115,9
78,45	0,58239	1,32840	34,60	30,06	86,87
117,68	0,59085	1,33339	51,15	30,03	58,72
156,91	0,59852	1,33790	67,33	30,01	44,58
166,71	0,60046	1,33895	71,30	30,00	42,07

Tabelle VI

p(bar)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$	n	$z.10^2$	$LL(\frac{cm^3}{mol})$	$LL^*(\frac{cm^3}{mol})$
	d) T = 461,00 K (t = 187,85°C)				
12,75	0,49702	1,27972	5,767	30,40	526,9
23,54	0,50466	1,28446	10,49	30,40	290,0
33,34	0,51106	1,28831	14,67	30,40	207,1
45,11	0,51805	1,29234	19,58	30,38	154,1
56,88	0,52426	1,29589	24,39	30,35	124,4
72,57	0,53189	1,30022	30,68	30,32	98,82
86,30	0,53980	1,30353	35,96	30,28	83,95
103,95	0,54485	1,30737	42,90	30,24	70,50
119,64	0,55064	1,31047	48,85	30,20	61,82
139,26	0,55740	1,31408	56,17	30,15	53,68
158,87	0,56346	1,31321	63,39	30,11	47,49
166,71	0,56616	1,31860	66,21	30,08	45,43

c) Zusammenhang zwischen Dichte und Brechzahl

Bild 5 zeigt für Laserlicht (λ = 632,99 nm) die Brechzahl der Kohlenwasserstoffe gegen Vakuum als Funktion der Dichte im Bereich von 0,2 bis 07 g/cm^3.

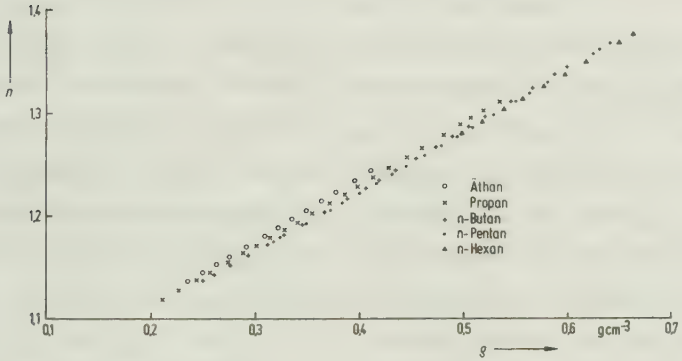

Bild 5. Die Brechzahl n als Funktion der Dichte

Die eingezeichneten Meßpunkte ergaben sich bei verschiedenen konstanten Temperaturen, wie aus den Tabellen von Abschnitt 4.b) zu ersehen ist. Beispielsweise sind die Punkte bei großen Dichten bei Zimmertemperatur und bei kleinen und mittleren Dichten bei hohen Temperaturen gemessen worden. Die hier gezeigten Meßpunkte können also in mehrere Gruppen mit Meßpunkten bei gleicher Temperatur zusammengefaßt werden. Um die Skizze übersichtlich

zu halten, wurde auf die Kennzeichnung der verschiedenen Temperaturen verzichtet. Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte für die untersuchten Temperaturbereiche keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, so daß der Übergang von Flüssigkeits- zu Gasdichten stetig erfolgte.

Man erkennt in Bild 5, daß bei konstanter Dichte die Brechzahlen von Äthan bis Hexan, d.h. mit zunehmender Molekülgröße in Übereinstimmung mit der Dispersionstheorie abnehmen. Die Meßpunkte liegen in einem unteren und einem oberen Dichtebereich mit einer Abweichung von $\pm 5.10^{-4}$ auf einer Geraden, so daß die Brechzahl mit dieser Genauigkeit näherungsweise als lineare Funktion dargestellt werden kann. In folgender Tabelle werden für die untersuchten Kohlenwasserstoffe lineare Funktionen für die beiden Bereiche angegeben, mit denen bei gegebener Dichte die Brechzahl oder bei gegebener Brechzahl die Dichte berechnet werden kann:

Substanz	Dichtebereich (g/cm^3)	Funktion
C_2H_6	0,23 - 0,31	$n = 0{,}6045\,\rho + 0{,}9935$
	0,31 - 0,42	$n = 0{,}6205\,\rho + 0{,}9886$
C_3H_8	0,20 - 0,38	$n = 0{,}5821\,\rho + 0{,}9957$
	0,38 - 0,55	$n = 0{,}6094\,\rho + 0{,}9853$
C_4H_{10}	0,25 - 0,40	$n = 0{,}5760\,\rho + 0{,}9921$
	0,40 - 0,60	$n = 0{,}6112\,\rho + 0{,}9776$
C_5H_{12}	0,30 - 0,50	$n = 0{,}5764\,\rho + 0{,}9912$
	0,50 - 0,65	$n = 0{,}6261\,\rho + 0{,}9665$
C_6H_{14}	0,49 - 0,59	$n = 0{,}5643\,\rho + 0{,}9994$
	0,59 - 0,67	$n = 0{,}6[illegible]\,\rho + 0{,}9[illegible]$

Im unteren Dichtebereich ($\rho \rightarrow 0{,}2\ g/cm^3$) weicht der funktionelle Zusammenhang zwischen Brechzahl und Dichte stärker von der Linearität ab. Diese Abweichung führt für die Dichte $\rho = 0\ g/cm^3$ auf die Brechzahl $n = 1$. Die lineare Extrapolation ergibt die von eins abweichenden absoluten Glieder der Näherungsformeln.

d) Dichte und Brechzahl als Funktion des Drucks

Die Bilder 6 bis 10 zeigen die Abhängigkeit der Dichte und die Bilder 11 bis 15 die der Brechzahl vom Druck bei verschiedenen konstanten Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen ist in der Flüssigkeitsphase ein linearer Zusammenhang zwischen Dichte bzw. Brechzahl und Druck zu erkennen. In der Nähe des kritischen Punktes nimmt die Steigung stark zu und wird am kritischen Punkt unendlich, so daß die Kurve in der Umgebung des kritischen Punktes parallel zur ρ - bzw. n-Achse verläuft. Für hohe Drücke wird der funktionelle Zusammenhang bei allen Temperaturen wieder annähernd linear,und die isothermen Funktionen verlaufen fast parallel zueinander.

Bilder 6. bis 10. Die Abhängigkeit der Dichte vom Druck

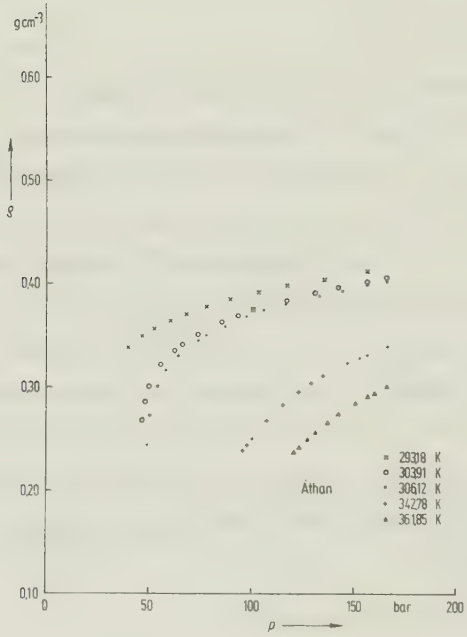

Bild 6.

x, o reine Flüssigkeit
•, +, Δ reines Gas

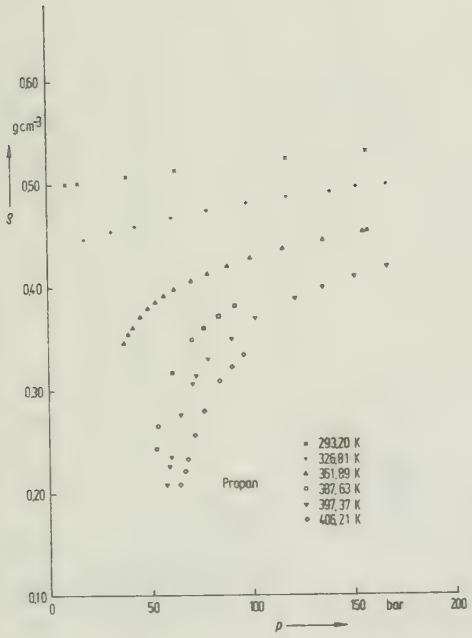

Bild 7.
x, +, Δ reine Flüssigkeit
□ , ▽ , ◇ reines Gas

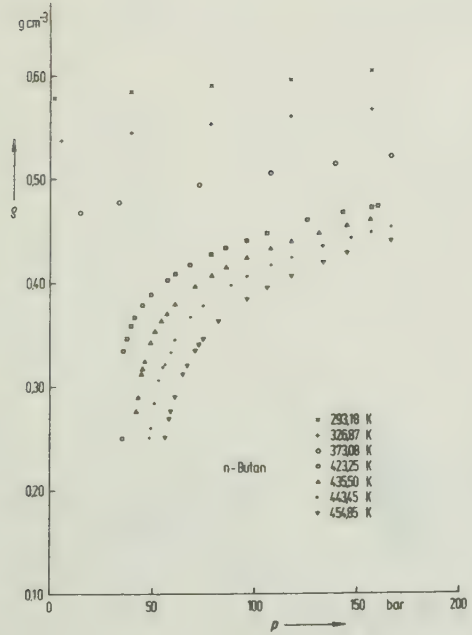

Bild 8.
x, +, ○ , □ reine Flüssigkeit
△ , • , ▽ reines Gas

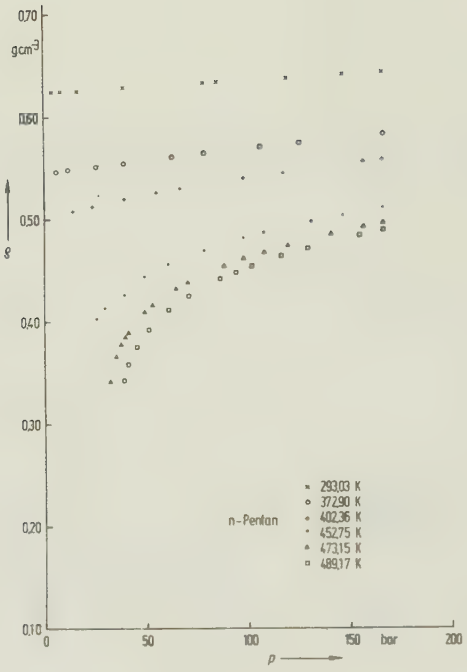

Bild 9.

x, o , +, • reine Flüssigkeit
Δ , □ reines Gas

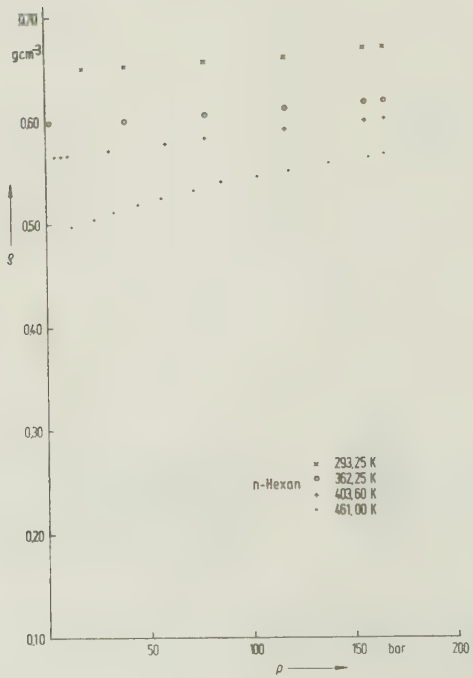

Bild 10.

x, o , +, • reine Flüssigkeit

Bilder 11. bis 15. Die Abhängigkeit der Brechzahl vom Druck

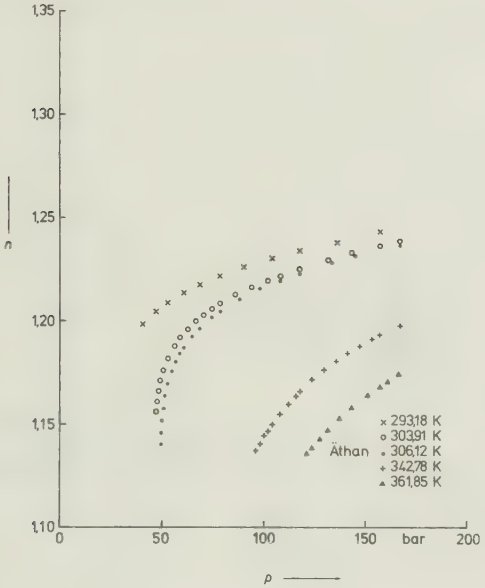

Bild 11.

x, ○ reine Flüssigkeit
● , +, △ reines Gas

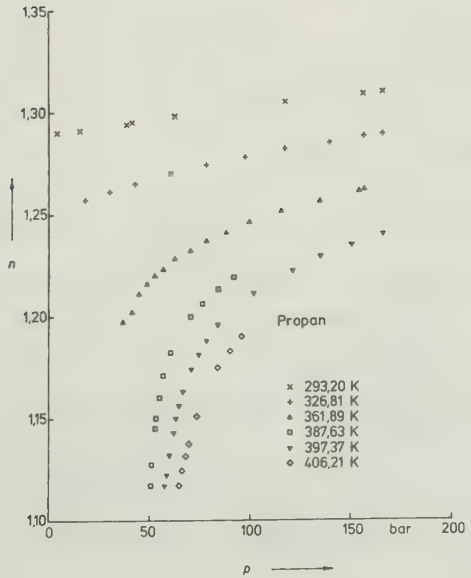

Bild 12.

x, +, △ reine Flüssigkeit
□ , ▽ , ◇ reines Gas

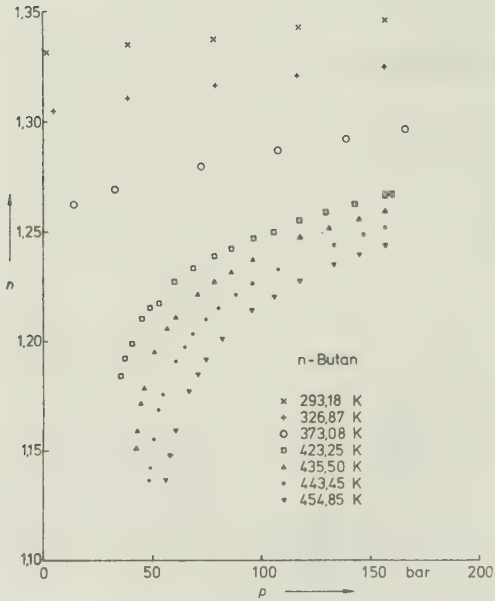

Bild 13.

x, +, o, □ reine Flüssigkeit
△, •, ▽ reines Gas

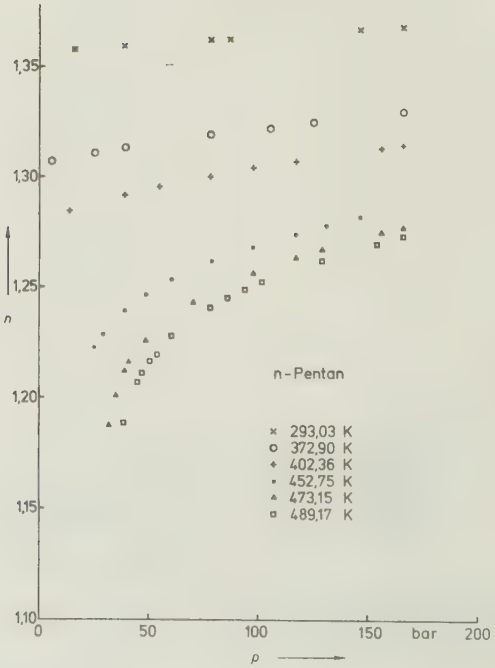

Bild 14.

x, o, +, reine Flüssigkeit
△, □ reines Gas

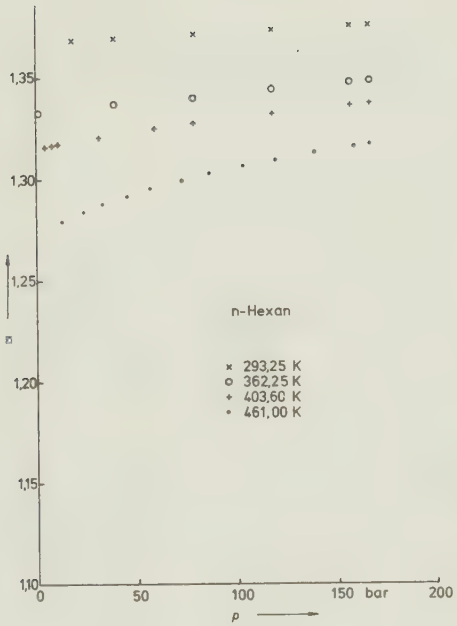

Bild 15.
x, O , +, •
reine Flüssigkeit

e) Die Kompressibilitätszahl z als Funktion des Drucks

Zur Ermittlung des zweiten Virialkoeffizienten des Drucks B_p wurde die Kompressibilitätszahl z aus den Meßwerten berechnet und in den Tabellen II bis VI angegeben. In den Bildern 16 bis 20 wird sie in Abhängigkeit des Drucks für die fünf Kohlenwasserstoffe bei konstanten Temperaturen dargestellt. Es gilt nach Gleichung (6) $z = pV/nRT$; die Kompressibilitätszahl wird als Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten eines Gases angesehen, bei dem sie für alle Drücke den konstanten Wert $Z = 1$ hat. Die Kompressibilitätszahl, deren Verlauf in Abhängigkeit vom Druck bekannt ist, wird in Tabellenwerken [40] für eine Reihe von anorganische und organische Substanzen bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt.

Bilder 16. bis 20. Die Kompressibilitätszahl z als Funktion des Drucks p

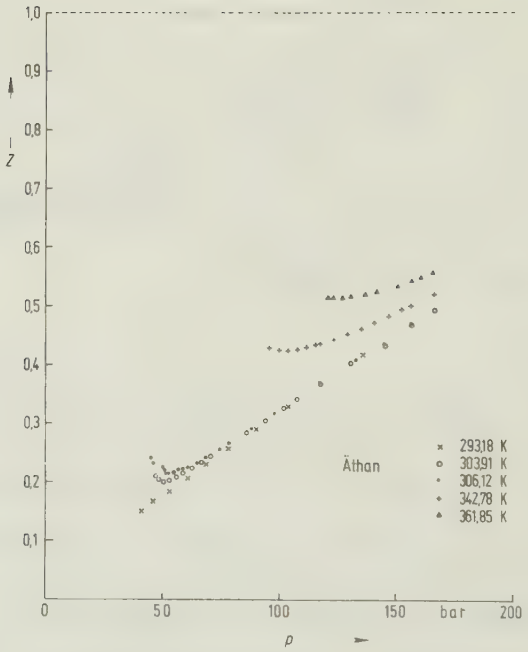

Bild 16.
x, ○ reine Flüssigkeit
● , +, △ reines Gas

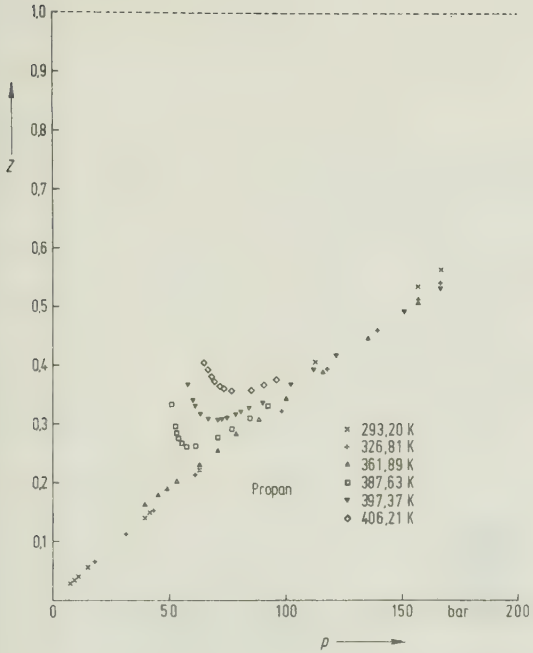

Bild 17.

x, +, Δ reine Flüssigkeit
□ , ▽ , ◇ reines Gas

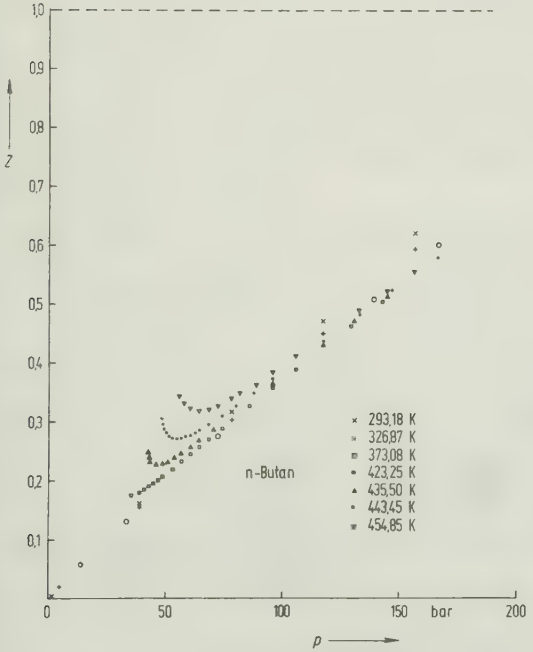

Bild 18.

x, +, ○ , □ reine Flüssigkeit
Δ , • , ▽ reines Gas

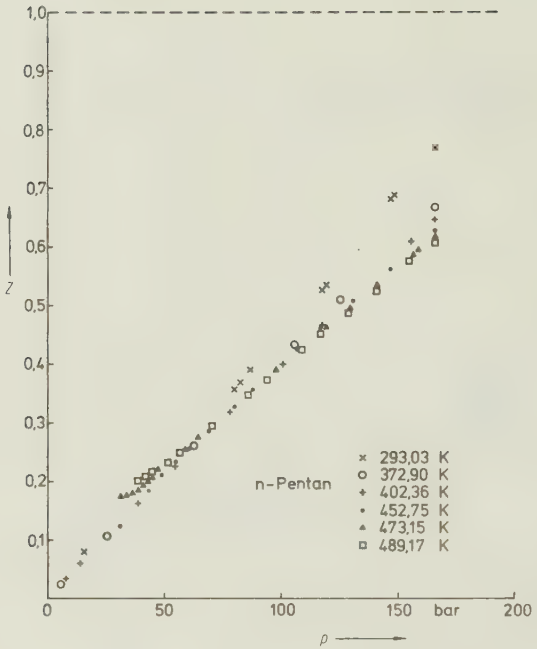

Bild 19.

x, o , +, • reine Flüssigkeit
Δ , □ reines Gas

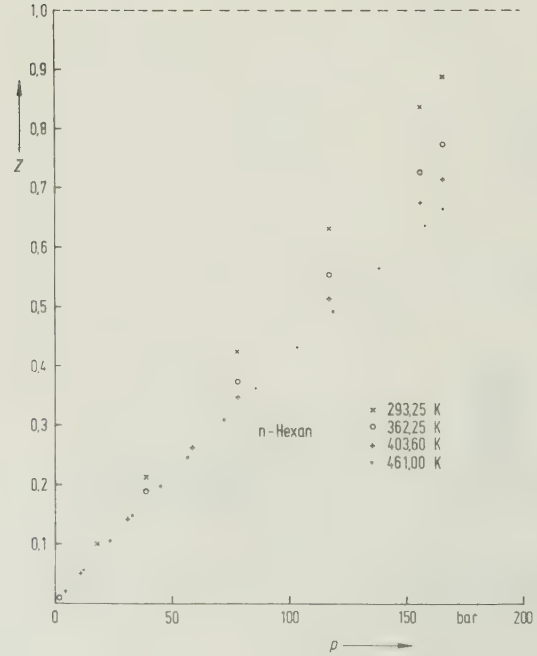

Bild 20.

x, o , +, • reine Flüssigkeit

f) LL- und LL*-Funktionen

Im Bild 21 sind die isothermen LL-Funktionen über der Moldichte ρ/M und in den Bildern 22 bis 26 die isothermen LL*-Funktionen (Gl. 5) über der "idealen Gasdichte" p/RT aufgetragen. Mit Ausnahme von Hexan wurden isotherme LL- und LL*-Funktionen unter und über der jeweiligen kritischen Temperatur, d.h. im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand, gemessen. Hexan wurde nur in flüssiger Phase gemessen, da die Auslegung der Meßapparatur eine Überschreitung der sehr hohen kritischen Temperatur (234,7°C) nicht ermöglichte. Aus experimentellen Gründen war es auch nicht möglich, bei sehr niedrigen Dichten und Drücken zu messen. Trotzdem ist bei Äthan, Propan und n-Butan ein Anstieg der LL- und insbesondere der LL*-Funktion mit zunehmender Dichte bzw. Druck noch zu erkennen. Die Funktionen gehen dann durch ein Maximum, das bei den LL*-Funktionen besonders ausgeprägt ist, und fallen schließlich mit geringerer Steigung wieder ab. Bei n-Butan bleibt die LL-Funktion innerhalb der Fehlergrenzen für größere Dichten sogar annähernd konstant.

Der Anstieg und das Maximum der LL- bzw. LL*-Funktionen hängen in folgender Weise von der Temperatur ab: Mit steigener Temperatur sinkt bei den Gasen das Maximum auf kleinere Werte und die Steigungen bzw. Neigungen werden flacher, wie besonders deutlich in den Bildern 22 bis 26 zu sehen ist. Die LL-Funktionen in der flüssigen Phase zeigen bei Äthan bis n-Pentan einen geringen Abfall außer bei niedrigen Temperaturen (Zimmertemperatur), wo bei Kompression der Flüssigkeit eine starkere Steigung auftritt.

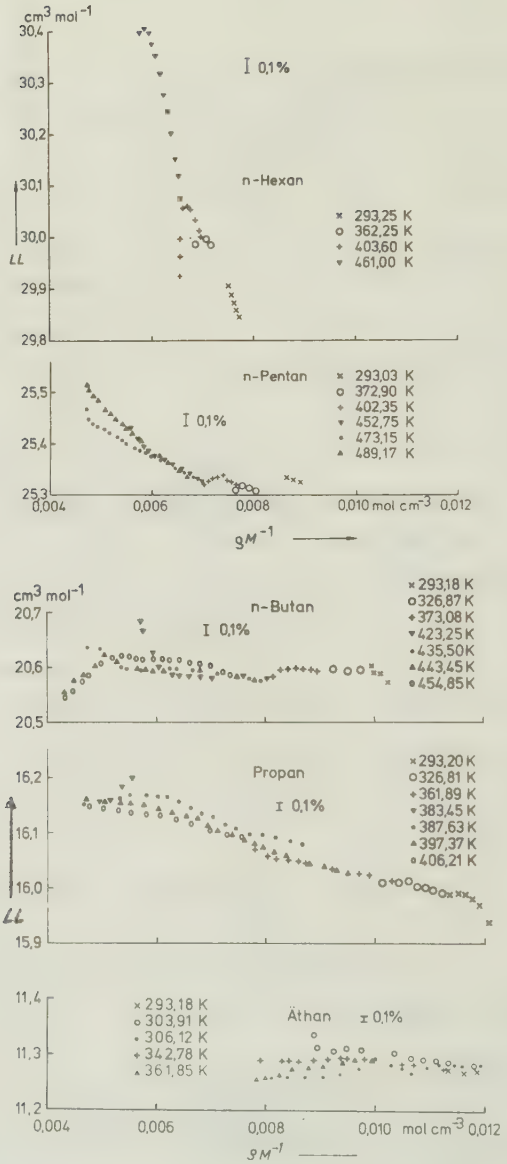

Bild 21. Die LL-Funktion in Abhängigkeit von der Moldichte bei verschiedenen konstanten Temperaturen

Bilder 22. bis 26. Die Funktionen $LL^* = LL/\frac{pV}{nRT}$ in Abhängigkeit von der "idealen Gasdichte" p/RT.
Die eingezeichneten gestrichelten Kurven stellen empirische Funktionen dar:

Für die steigenden Äste: $LL^* = A_n \exp(b_n p/RT)$

Für die fallenden Äste: $LL^* = A_n + a_n \exp(b'_n p/RT)$

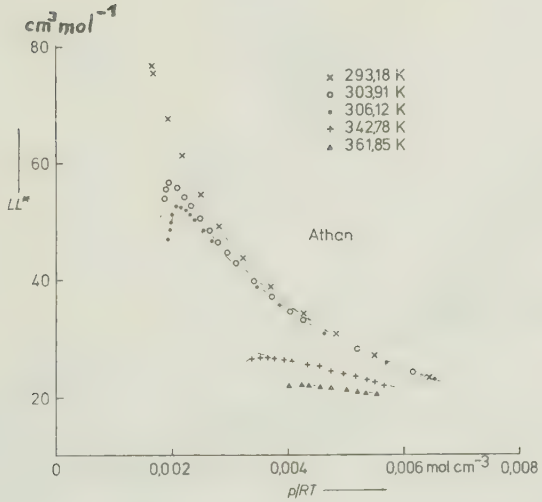

Bild 22.

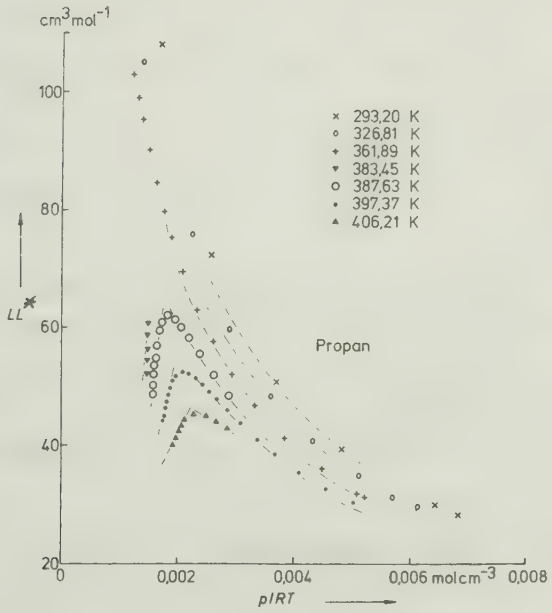

Bild 23.

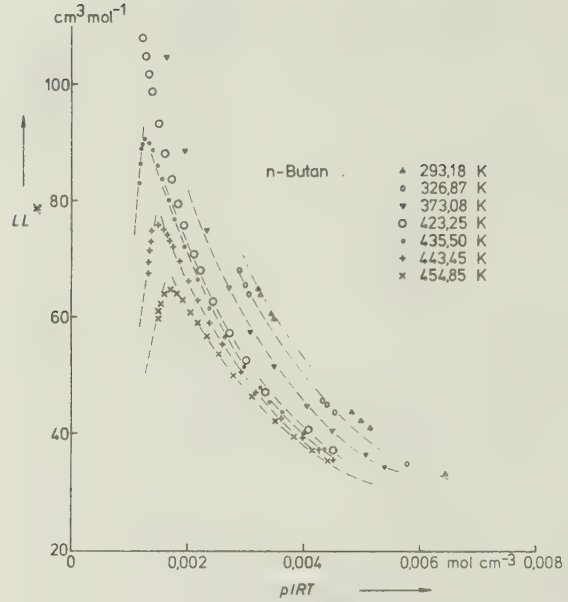

Bild 24.

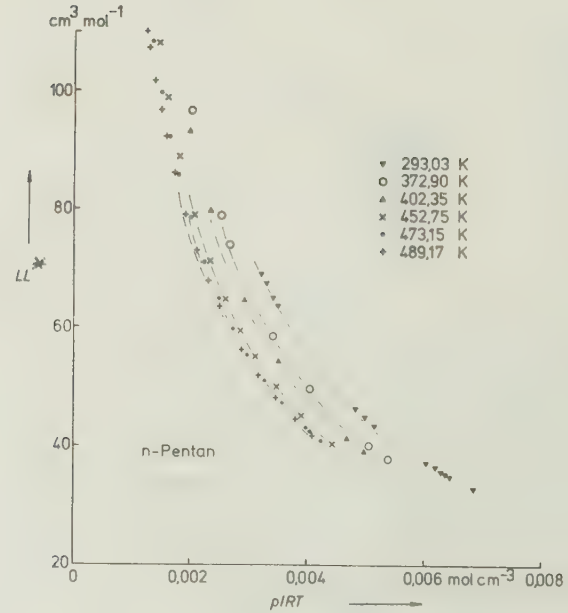

Bild 25.

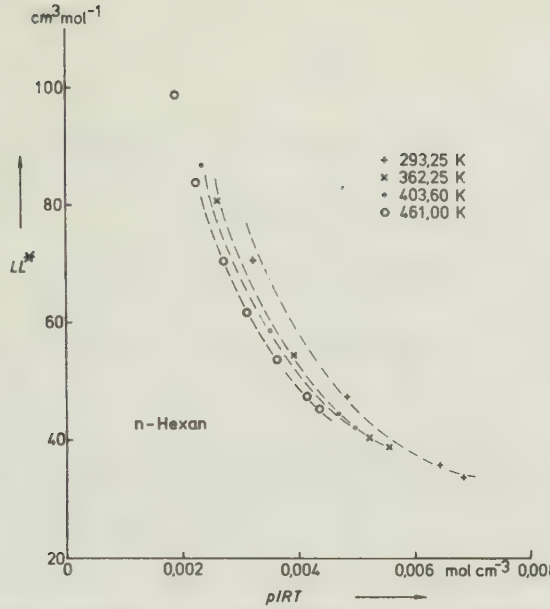

Bild 26.

Die isothermen LL-Funktionen des (gesättigten) flüssigen n-Hexans zeigen bei den verschiedenen konstanten Temperaturen erst einen Anstieg und dann einen Abfall mit zunehmender Flüssigkeitsdichte, was nicht erklärt werden kann. Dieses Verhalten der gesättigten Flüssigkeit ist aber auch von anderen Autoren bei anderen Substanzen [19] (Bild 27) gefunden worden.

Die Bilder 21 bis 26 lassen schließlich erkennen, daß die Steigungen der LL-Funktionen von Äthan bis n-Hexan mit zunehmender Molekülgröße stärker werden.

5. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

a) Virialkoeffizienten des Druckes und der Brechzahl

Die Abweichungen der LL-Funktionen von der nach dem Lorentz-Modell berechneten Konstanten, die durch die mittlere Polarisierbarkeit des Moleküls charakterisiert ist, war Gegenstand zahl-

reicher Theorien, die zu Potenzreihen der Dichte bzw. des Drucks führten (Gleichungen (4) und (5)). Danach sind die Virialkoeffizienten der Brechzahl bis auf den ersten, A_n , temperaturabhängig und es gilt für den zweiten der Ausdruck:

$$B_n = 3A_n N_A \overline{\alpha}^2 \cdot \int_0^\infty e^{-\varphi/kT} r_{ik}^{-4} \, dr_{ik} \qquad (15)$$

mit A_n 1. Virialkoeffizient der Brechzahl, N_A Avogadrosche Konstante, $\overline{\alpha}$ mittlere Molekülpolarisierbarkeit, φ Wechselwirkungspotential, r_{ik} Abstand zweier Moleküle,
der dem Ausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten des Drucks ähnelt:

$$B_p = 2\pi N_A \cdot \int_0^\infty (1 - e^{-\varphi/kT} r_{ik}^2) dr_{ik} \quad . \qquad (16)$$

Die dritten und weiteren Virialkoeffizienten sind Summen aus Integralausdrücken, die nur abgeschätzt werden können.
Den ersten Virialkoeffizienten der Brechzahl kann man durch Extrapolation der LL- bzw. LL*-Funktion für $\rho \to 0$ oder aus der Steigung der Funktion

$$\varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = A_n \cdot \rho/M + B_n (\rho/M)^2 + \ldots \qquad (17)$$

erhalten. In Tabelle VII sind die ersten Virialkoeffizienten und die nach Gleichung (2a) berechneten Polarisierbarkeiten angegeben. Zusätzlich wurden die theoretischen Werte von A_n eingetragen. Die Bestimmung des 1. Virialkoeffizienten aus den LL*-Werten wird

unten erläutert.

Tabelle VII

Der 1. Virialkoeffizient der Brechzahl

A_{n1} aus der LL-Funktion abgeschätzt, A_{n2} aus der Steigung der Funktion $\varnothing$ (Gleichung (17)) berechnet, A_{n3} aus der LL^*-Funktion berechnet, A_{th} theoretischer Wert, $\bar{\alpha}_{e,1}$ (i = 1,2,3) aus den ersten Virialkoeffizienten berechnete mittlere Elektronenpolarisierbarkeit

(T in K, A_n in $cm^3\ mol^{-1}$, $\bar{\alpha}_e$ in Asm^2V^{-1})

Substanz	T	A_{n1}	$\bar{\alpha}_{e1}$ 10^{37}	A_{n2}	$\bar{\alpha}_{e2}$ 10^{37}	A_{n3}	$\bar{\alpha}_{e3}$ 10^{37}	A_{th}
C_2H_6	293,18			11,37	50,14			11,13
	303,91			11,14	49,13	8,87	39,12	
	306,12	11,24	49,57	11,27	49,71	9,02	39,78	
	342,78	11,27	49,71	11,29	49,79	11,02	48,60	
	361,85	11,14	49,13	11,43	50,41	11,05	48,74	
C_3H_8	293,20			15,36	67,75			15,64
	326,81			15,82	69,78			
	361,89			15,92	70,22			
	383,45					3,37	14,86	
	387,63	15,60	68,81	15,99	70,53	5,33	23,51	
	397,37	16,10	71,01	15,93	70,26	7,23	31,89	
	406,21	16,15	71,23	15,93	70,26	14,72	64,93	
C_4H_{10}	293,18			19,00	83,81			20,15
	326,87			20,44	90,16			
	373,08			20,71	91,35			
	423,25			20,56	90,67			
	435,50	20,10	88,66	20,51	90,47	16,44	72,51	

Tabelle VII

Substanz	T	A_{n1}	$\overline{\alpha}_{e1}$ 10^{37}	A_{n2}	$\overline{\alpha}_{e2}$ 10^{37}	A_{n3}	$\overline{\alpha}_{e3}$ 10^{37}	A_{th}
C_4H_{10}	443,50	19,03	83,94	20,57	90,73	16,37	72,21	
	454,85	19,67	86,76	20,59	90,82	17,49	77,15	
C_5H_{12}	293,03			25,00	110,27			24,66
	372,90			25,15	110,93			
	402,35			25,29	111,55			
	452,75			25,13	110,84			
	473,15			25,06	110,54			
	489,17			25,00	110,27			
C_6H_{14}	293,25			27,50	121,30			29,18
	362,25			29,31	129,28			
	403,60			29,44	129,85			
	461,00			29,46	125,53			

Die theoretischen Werte wurden nach der modifizierten Regel von Landolt [34], die zu Werten der Refraktionen von einzelnen organischen Bindungen führt, berechnet. Die Werte A_{n1} und A_{n3} konnten nur in der gasförmigen Phase ermittelt werden. Bei Pentan und Hexan wurde nur A_{n2} bestimmt, da zu wenige bzw. keine Werte der ansteigenden LL-Funktionen gemessen wurden. Der erste Virialkoeffizient wurde aus der LL^*-Funktion auf folgende Weise ermittelt: Nach Gleichung (5) gilt für die LL^*-Funktion:

$$LL^* = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{RT}{p} = A_n\left(1 + b_n \frac{p}{RT} + c_n\left(\frac{p}{RT}\right)^2 + \ldots\right) \qquad (5a)$$

mit

$$b_n = B_n/A_n - B_p \text{ , usw.} \qquad (5b)$$

Die hier gemessenen LL^*-Werte (Bilder 24 bis 27) im Zusammenhang mit der nach der Theorie möglichen Darstellung der LL-Funktionen durch eine Potenzreihe der Dichte oder des Drucks, lassen die Vermutung zu, daß die LL^*-Werte und die ideale Gasdichte p/RT in exponentiellem Zusammenhang stehen. Es wurde daher versucht, die ansteigenden LL^*-Werte (links vom Maximum) durch die Funktion

$$LL^* = A_n \exp(b_n p/RT) \qquad (17a)$$

und die fallenden LL^*-Werte durch die Funktion

$$LL^* = A_n + a_n \exp(b'_n p/RT) \qquad (17b)$$

darzustellen. Die größen A_n, b_n, a_n und b'_n, wobei A_n der erste und b_n der nach Gleichung (5b) modifizierte zweite Virialkoeffizient ist, wurden empirisch ermittelt. Mit diesen Werten wurde die LL^*-Funktion in Abhängigkeit von p/RT berechnet und in den Bildern 24 bis 27 als gestrichelte Kurve

eingezeichnet. Die Übereinstimmung dieser einfachen Exponentialfunktionen mit den Meßwerten ist bis auf die Umgebung der Maxima gut, die Abweichungen liegen bei maximal $\pm$ 0,2%. Die relativen Fehler der in Tabelle VII eingetragenen ersten Virialkoeffizienten liegen für die aus den LL-Funktionen abgeschätzten Werte bei ca. $\pm$ 3%, für die aus der Steigung der Funktion $\varnothing$ (Gleichung (17)) berechneten Werte bei $\pm$ 0,1 ... 0,3% und für die aus den empirisch ermittelten LL*-Funktionen gewonnenen Werte bei $\pm$ 0,7 ... 1%.
Man erkennt aus Tabelle VII, daß die Werte A_{n1} und A_{n2} innerhalb der Fehlergrenzen und speziell bei der gasförmigen Phase annähernd konstant, d.h. temperaturunabhängig sind. Allerdings gilt dies nicht für die empirisch aus den Exponentialfunktionen ermittelten A_{n3}-Werte, wo besonders bei Propan die Werte mit steigender Temperatur größer werden. Ein geringerer Zuwachs ist auch bei den A_{n2}-Werten mit zunehmender Temperatur für die flüssigen Phasen der Substanzen zu erkennen. Die modifizierte Regel von Landolt gibt die Refraktion A_{th} für verschwindend kleine Frequenzen, so daß diese Werte alle unter den experimentell ermittelten Gaswerten liegen.
In Tabelle VIII sind die aus den empirisch ermittelten Exponentialfunktionen erhaltenen Größen A_n, b_n, a_n, b_n', und das Produkt $a_n b_n'$ für alle gemessenen Substanzen und Temperaturen zusammengestellt, in Tabelle IX für einige Temperaturen die zweiten Virialkoeffizienten des Drucks B_p, die aus den Messungen der Kompressibilitätszahl gewonnen wurden, und die nach Gleichung (5b) berechneten zweiten Virialkoeffizienten der

Brechzahl B_n von Äthan, Propan und Butan (von Pentan und Hexan konnte b_n nicht bestimmt werden) aufgeführt. Zur Berechnung von B_n wurden die empirisch gefundenen Werte A_{n2} bzw. A_{n3} und b_n verwandt. Die zweiten Virialkoeffizienten B_p und B_n besitzen einen relativen Fehler von ca. $\pm$ 10%, da der Verlauf der Kompressibilitätszahl bei sehr kleinen Drücken nicht genauer angegeben werden konnte.

Tabelle VIII

Die Konstanten A_n, b_n, a_n, b_n und das Produkt $a_n b_n'$ (A_n, a_n in $cm^3 \cdot mol^{-1}$; b_n, b_n' in $l \cdot mol^{-1}$; $a_n \cdot b_n$ in $l^2 \cdot mol^{-2}$):

Substanz	T(K)	T/T_k	A_n	b_n	a_n	$-b_n'$	$-a_n \cdot b_n' \cdot 10^{-3}$
C_2H_6	293,18	0,960			103,8	0,3337	34,64
	303,91	0,995	8,87	0,9691	81,61	0,2789	22,76
	306,12	1,002	9,02	0,8580	77,41	0,2722	21,07
	342,78	1,122	11,02	0,2623	29,54	0,1692	5,00
	361,85	1,185			18,84	0,1261	2,38
C_3H_8	293,20	0,793			127,7	0,3471	44,33
	326,81	0,883			116,0	0,3525	40,89
	361,89	0.978			119,7	0,4010	48,00
	383,45	1,036	3,37	1,937			
	387,63	1,048	5,33	1,548	99,63	0,2826	28,16
	397,37	1,074	7,23	1,037	80,72	0,2583	20,85
	406,21	1,098	14,72	0,523	52,32	0,2185	11,43
C_4H_{10}	293,18	0,690			167,3	0,4095	68,5
	326,87	0,769			161,6	0,4264	68,9
	373,08	0,878			151,1	0,4509	68,1
	423,25	0,996			131,6	0,4673	61,5
	435,50	1,024	16,44	1,388	125,1	0,4202	52,6
	443,45	1,043	16,37	1,082	112,3	0,4055	45,5
	454,85	1,070	17,49	0,830	94,3	0,3805	35,9

Tabelle VIII

Substanz	T(K)	T/T_k	A_n	b'_n	a_n	$-b'_n$	$-a_n \cdot b'_n \cdot 10^{-3}$
C_5H_{12}	293,03	0,624			193,8	0,4603	89,2
	372,90	0,794			187,9	0,5044	94,8
	402,35	0,857			169,3	0,5008	84,8
	452,75	0,964			154,3	0,5240	80,4
	473,15	1,007			151,9	0,5398	82,0
	489,17	1,041			145,2	0,5317	77,2
C_6H_{14}	293,25	0,577			318,6	0,609	194,2
	362,25	0,713			250,5	0,597	149,5
	403,60	0,795			220,8	0,581	128,3
	461,00	0,908			202,5	0,584	118,4

Tabelle IX

Die zweiten Virialkoeffizienten des Drucks B und die der Brechzahl B_n (mit A_{n2} und b_n berechnet) und B_n^x (mit A_{n3} und b_n berechnet)

Substanz	T(K)	$-B_p$ (cm^3/mol)	B_n (cm^6/mol^2)	B_n^x (cm^6/mol^3)
C_2H_6	303,91	172,4	88,47	70,69
	306,12	142,9	80,81	64,50
	342,78	73,2	21,36	20,79
	361,85	66,0		
C_3H_8	387,63	157,5	222,3	74,04
	397,37	153,8	140,0	63,84
	406,21	147,4	59,8	55,25
C_4H_{10}	435,50	333,3	216,4	174,8
	443,45	305,0	159,8	127,1
	454,85	277,3	113,9	96,7
C_5H_{12}	453,75	295,3		
	473,15	315,0		
	489,17	315,0		
C_6H_{14}	362,25	136,7		
	403,60	148,0		
	461,00	153,0		

Die großen Unterschiede in den Werten zwischen den beiden zweiten Virialkoeffizienten der Brechzahl B_n und B_n^x werden durch die in Tabelle VII angegebenen aus der Steigung der Funktion berechneten bzw. aus den Exponentialfunktionen erhaltenen ersten Virialkoeffizienten A_{n2} und A_{n3} verursacht, die in ihren Werten beträchtlich differieren.

b) Diskussion

Die in dieser Arbeit gemessenen LL- bzw. LL^*-Funktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, $n = 2, \ldots 6$, zeigen folgendes Verhalten: Bei Äthan, Propan und n-Butan steigen die isothermen LL-Funktionen (Bild 21.) und die isothermen LL^*-Funktionen (Bilder 22. bis 24.) oberhalb der kritischen Temperatur mit steigender Dichte bzw. Druck an und fallen dann mit geringerer Neigung für steigende Dichten wieder ab. Da wegen des vorgegebenen Kammervolumens und der hohen kritischen Temperatur von n-Pentan und n-Hexan in den sehr niederen Dichte- und Druckbereichen nicht gemessen werden konnte, ist für diese Substanzen nur der Abfall der LL- bzw. LL^*-Funktionen (Bilder 25. und 26.) bei steigender Dichte bzw. Druck zu erkennen. Die LL-Funktionen der flüssigen Substanzen bei Temperaturen unterhalb der kritischen - n-Hexan wurde nur im flüssigen Aggregatzustand gemessen - zeigen alle ein Absinken mit steigender Dichte; die Neigung nimmt bei tieferen Temperaturen etwas zu. Die positive bzw. negative Steigung in gasförmiger und flüssiger Phase wird von Äthan zum n-Hexan hin, d.h. bei Zunahme der Molekülgröße stärker. Bei Äthan bis n-Pentan ist zu erkennen, daß die LL-Funktionen der gasförmigen Phase trotz der Temperaturunterschiede

in die der flüssigen übergehen, während dies bei den LL^*-Funktionen nicht der Fall ist. Für große p/RT-Werte nähern sich die LL^*-Werte aber einander. Es liegt die Vermutung nahe, daß für Dichten und Temperaturen, die groß gegenüber der kritischen Dichte und Temperatur ($\varrho / \varrho_k \gg 1$; $T/T_k \gg 1$) sind, die LL- und LL^*-Funktionen gegen einen konstanten Wert gehen, da bei den gefundenen LL- und LL^*-Werten zu erkennen ist, daß sie sich bei großen Dichten bzw. Drücken nur noch geringfügig ändern. Insbesondere die gute Übereinstimmung der empirisch gefundenen Funktionen $LL^* = A_n \exp(b_n' p/RT)$ für die ansteigenden Teile und $LL^* = A_n + a_n \exp(b_n' p/RT)$ für die abfallenden Teile mit den gemessenen LL^*-Werten bestätigen diese Vermutung; die LL-Funktionen scheinen sich dem bei kleinen Dichten und Drücken ermittelten ersten Virialkoeffizienten A_n auch für große Dichte- und Druckwerte zu nähern.

Tabelle VII zeigt, daß die mit Hilfe der Exponentialfunktionen berechneten ersten Virialkoeffizienten A_n bei Temperaturen in der Nähe der kritischen viel kleiner sind als die aus den LL-Funktionen ermittelten und auch kleiner als z.B. die von Sliwinski [20] angegebenen; besonders niedrig liegen sie bei Propan. Da zur Ermittlung der Exponentialfunktion des ansteigenden Astes nur wenige LL^*-Meßwerte, die weit größer als die schließlich errechneten A_n-Werte waren, zur Verfügung standen, können die so erhaltenen ersten Virialkoeffizienten ungenauer sein. Andererseits wurden Rechnungen unter Verwendung der aus den LL-Funktionen ermittelten und von Sliwinski angegebenen ersten Virialkoeffizienten zur Ermittlung der Größen a_n, b_n und b_n'

aus den Exponentialfunktionen angestellt, die zu einer merklich schlechteren Übereinstimmung der so gewonnenen empirischen LL^*-Funktionen mit den gemessenen Werten führten. Bei den von Sliwinski angegebenen Werten ist zu berücksichtigen, daß diese aus Messungen, bei denen die Temperatur verändert wurde, erhalten wurden und daher über die Temperatur gemittelte Werte darstellen.

Die aus den LL^*-Werten gefundene Zunahme des ersten Virialkoeffizienten mit der Temperatur oberhalb der kritischen steht zwar im Einklang mit den oben genannten Ergebnissen bei Argon [15] und Wasserstoff [19], aber im Widerspruch zu den aus den LL-Funktionen gewonnenen Ergebnissen und zu den bisher veröffentlichen Theorien, da aus ihnen hervorgeht, daß nach Gleichung (1b) der erste Virialkoeffizient der Brechzahl nur von temperaturunabhängigen Konstanten abhängt. Vermutungen [17), 25)], daß die Molekülpolarisierbarkeit keine Molekülkonstante ist, werden durch diese Ergebnisse teilweise unterstützt.

Auf Grund theoretischer Überlegungen ist der zweite Virialkoeffizient der Brechzahl B_n temperaturabhängig, wie es Gleichung (15) angibt. In Tabelle IX ist zu erkennen, daß B_n in Übereinstimmung mit der Theorie positiv ist und mit steigender Temperatur abnimmt. Trägt man die gefundenen Werte des zweiten Virialkoeffizienten über der reziproken Temperatur auf, so liegen die Werte innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden, so daß $B_n \sim 1/T$ gilt. Größenordnungsmäßig stimmen die hier gefundenen Werte mit Ergebnissen an denselben Substanzen früherer Arbeiten [20] überein.

Die in Tabelle IX ebenfalls angegebenen zweiten Virialkoeffizienten des Drucks B_p sind stets negativ, und ihr Betrag wird mit steigender Temperatur kleiner. Die gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit Tabellenwerten [40] für Äthan, Propan und n-Butan überein; Tabellenwerte für n-Pentan und n-Hexan liegen nicht vor. Die zweiten Virialkoeffizienten des Drucks sind für den Abfall der Kompressibilitätszahl z in Abhängigkeit vom Druck verantwortlich. Wie in den Bildern 16. bis 20. zu erkennen ist, wird ihre Steigung mitzunehmender Temperatur geringer. Der zweite Virialkoeffizient B_p wird Null, wenn die Temperatur gleich der Boyle-Temperatur ist.

In Tabelle VIII sind die empirischen Koeffizienten a_n und b_n angegeben, die mit dem dritten Virialkoeffizienten der Brechzahl B_n und des Drucks B_p zusammenhängen. Sie sind maßgebend für den Abfall der LL^*-Funktionen nach Gleichung (17b). Die Werte des Koeffizienten a_n werden bei allen gemessenen Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Temperatur kleiner und nehmen bei gleicher Temperatur mit größeren Molekülen zu. Die Koeffizienten b_n sind stets negativ, ihre Beträge werden mit Ausnahme bei Äthan und n-Hexan unterhalb der kritischen Temperatur mit Zunahme der Temperatur größer und oberhalb wieder bei weiterer Zunahme kleiner. Bei Äthan und n-Hexan, von dem nur isotherme LL^*-Funktionen unter der kritischen Temperatur gemessen wurden, werden die Beträge von b_n bei steigender Temperatur kleiner.

Bildet man das Produkt $a_n b'_n$, wie ebenfalls in Tabelle VIII angegeben, fällt auf, daß der Betrag des Produkts bei Temperaturen unterhalb der kritischen, also für die flüssige Phase,

angenähert konstant bleibt (außer bei n-Hexan), während der Betrag bei Temperaturen über der kritischen, d.h. in der gasförmigen Phase, kleiner wird. Ähnliche Messungen, die einen Vergleich der Ergebnisse ermöglichen würden, sind bisher nicht bekannt. Messungen der LL^*-Funktion wurden bisher nur bei sehr kleinen Gasdichten und Drücken für einen kleinen Bereich [25] durchgeführt.

Setzt man die Koeffizienten b_n und b_n' der empirisch aufgestellten LL^*-Funktionen für die gasförmige Phase ins Verhältnis b_n/b_n' und vergleicht diese Quotienten mit der reduzierten Temperatur $T_r = T/T_k$, so ist zu bemerken, daß mit zunehmender reduzierter Temperatur die Verhältnisse b_n/b_n' gegen eins gehen, d.h. die Werte von b_n (ansteigender Ast der LL^*-Funktion) nähern sich denen von b_n' (fallender Ast). Dieses Ergebnis zusammen mit der gemessenen Abnahme der LL- bzw. LL^*-Funktionen bei Gasen mit zunehmender Temperatur führten zu dem Schluß, daß die Abweichungen von der Konstanz der LL-Funktion umso kleiner werden, je größer der Wert der reduzierten Temperatur wird.

Die größten Änderungen der LL- und LL^*-Funktionen sind bei Dichten, die in der Nähe der Dichtewerte liegen, die den kritischen Dichten entsprechen, gemessen worden; sie verschieben sich mit Zunahme der Temperatur in Richtung größerer Dichten bzw. Drücke. Die Maxima der LL^*-Funktionen liegen bei einer Substanz innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden. Bei Dichten, die genügend weit entfernt von der kritischen liegen, verlaufen die LL- bzw. LL^*-Funktionen wieder annähern konstant. Entsprechende Ergebnisse zeigen die isothermen Messungen an Argon [15] und Wasserstoff [19].

Die Ergebnisse der flüssigen Phase stimmen für den Fall kleiner Molekülgrößen mit denen der Gasphase überein, jedoch ist eine etwas stärkere Abweichung der LL-Funktion bei allen Substanzen bei Zimmertemperatur und großen Dichten zu bemerken. Werden die Moleküle groß, nehmen die Abweichungen der LL- bzw. LL^*-Funktionen stärker zu, wie an den Substanzen n-Pentan und n-Hexan zu sehen ist.

Anschaulich kann das Verhalten der LL-Funktion ähnlich wie das der Kompressibilitätszahl erläutert werden: Bei kleinen Dichten oder Drücken sind die Moleküle genügend weit voneinander entfert, so daß Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen zu keiner wesentlichen Deformation der Elektronenhüllen führen. Die mittlere Molekülpolarisierbarkeit, die man als Maß für die Deformation der Elektronenhülle auffassen kann, bleibt daher konstant. Bei Zunahme der Dichte, bzw. des Drucks werden die Elektronenhüllen infolge der Wechselwirkungen stärker deformiert, was zur Entstehung der van der Waal`schen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen führt, die sich bei niederen Temperaturen mehr bemerkbar machen. Dies kann durchaus eine Zunahme der Molekülpolarisierbarkeit erklären, die solange anhält, bis nach weiterer Kompression die Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen gleich groß wie die Anziehungskräfte werden. In diesem Zustand ist der Maximalwert der Molekülpolarisierbarkeit erreicht; bei weiterer Kompression müssen sich die Elektronenhüllen der Moleküle überlagern, wodurch nun eine Verkleinerung der Polarisierbarkeit erreicht wird. Eine weitere Kompression kann wegen der immer starker wirkenden Abstoßungskräfte nicht zu weiterer Überlagerung der Hüllen führen, so daß sich nun die Molekülpolari-

sierbarkeit wieder einem konstanten Wert nähert.
Die größeren Änderungen der LL-Funktionen am kritischen Punkt können durch Dichteschichtungen infolge einer Bildung von Molekülhaufen (Clustern) verursacht sein. Diese Annahme findet ihre Bestätigung durch die am kritischen Punkt beobachtbare Opaleszenz, die durch Lichtstreuung an den Clustern, deren Abstände in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegen, entsteht. Die bisherige theoretische Behandlung des Problems der Dichteschwankung am kritischen Punkt bringt keine einheitlichen Ergebnisse. Während nach Taylor [41] die größeren Änderungen der LL-Funktionen von Äthan und Propan am kritischen Punkt durch Dichteschwankungen von etwa 5% [20] erklärt werden, stimmen Berechnungen für Argon [42], die Änderungen der LL-Funktionen um nur 10^{-4} ergeben, mit den gemessenen größeren Änderungen nicht überein.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen Brechzahl und den thermodynamischen Größen Dichte, Druck und Temperatur einiger gesättigter Kohlenwasserstoffe im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand und deren LL-Funktionen in Abhängigkeit von Dichte, Druck und Temperatur bestimmt.

Es wurde ein Interferenzrefraktor für Flüssigkeiten und Gase bei hohem Druck gebaut, der für die Bestimmung der Ausgangswerte der Brechzahl eine einfache Messung bei hohen Drücken und kleiner Meßunsicherheit gestattet. Die Brechzahlen von Äthan bis n-Hexan konnten für begrenzte Dichtebereiche als lineare Funktion der Dichte unabhängig von Temperatur und Aggregatzustand mit einer Genauigkeit von 5.10^{-4} dargestellt werden, so daß es möglich ist, mit dieser Genauigkeit die Brechzahl aus der Dichte bzw. die Dichte aus der Brechzahl zu berechnen.

Dichte und Brechzahl wurden in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen konstanten Temperaturen graphisch dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei niederen Temperaturen und hohen Dichten und Brechzahlen (Flüssigkeiten) ein angenähert linearer Zusammenhang zwischen diesen und dem Druck besteht, während bei höheren Temperaturen die funktionelle Abhängigkeit parabelähnlich wird.

Zur Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten des Drucks B_p wurde für die gleichen konstanten Temperaturen die Kompressibilitätszahl z in Abhängigkeit vom Druck ermittelt und ihr Verlauf graphisch dargestellt.

Die LL-Funktion wurde bei konstanten Temperaturen oberhalb und unterhalb des kritischen Punktes, d.h. für die gasförmige und flüssige Phase der Kohlenwasserstoffe, in Abhängigkeit der Dichte und des Drucks gemessen. Die LL-Funktionen der Gase zeigen folgende Abhängigkeit: Sie steigen mit Zunahme der Dichte bzw. des Drucks bei konstanten Temperaturen an, gehen durch ein Maximum und fallen dann wieder ab. Die Steigungen und Maxima sind temperaturabhängig. Mit zunehmenden Abstand der Temperatur von der kritischen sinken die Maxima und werden die Steigungen der Flanken der LL- bzw. LL^*-Funktionen flacher. Das hat zur Folge, daß die Abweichungen der LL-Funktionen von der Konstanz bei Temperaturen, die groß gegenüber der kritischen sind, geringer werden.

Für die LL^*-Funktionen konnten empirische Exponentialfunktionen aufgestellt werden, deren Verlauf in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten steht. Daraus wird gefolgert, daß sich die LL- bzw. LL^*-Funktionen der gasförmigen und flüssigen Substanzen bei hohen Dichten bzw. Drücken einem konstanten Wert, dem ersten Virialkoeffizienten der Brechzahl A_n, nähern.

Die LL-Funktionen der Flüssigkeiten bleiben bei kleinen Molekülgrößen in Abhängigkeit von der Dichte annähernd konstant; bei größeren Molekülen (n-Pentan und n-Hexan) fallen sie mit wachsender Dichte stärker ab. Die LL^*-Funktionen zeigen bei zunehmendem Druck gemäß einer Exponentialfunktion zunächst einen starken Abfall, um sich dann einem konstanten Wert zu nähern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die LL-Funktion der Gase von Äthan bis n-Butan für sehr kleine und sehr große Dichten bzw. Drücke annähernd konstant ist. Nur in der Nähe des kritischen

Punktes der jeweiligen Substanz sind größere Abweichungen von der nach dem einfachen Lorentz-Modell berechneten Konstanz zu erwarten. Auch für Flüssigkeiten insbesondere mit kleinen Molekülen ist die Annahme konstanter LL-Funktion im ganzen Dichtebereich eine gute Näherung, während die LL-Funktion mit zunehmender Molekülgröße und -länge stärker von der Konstanz abweicht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut Berlin der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt angefertigt.
Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger als Betreuer seitens der Freien Universität Berlin danke ich für freundliches Interesse an meiner Arbeit, den Herren Dr. F. W. Seemann und Dr. P. Sliwinski für die Anregung und fördernde Diskussion. Der Institutsleitung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt gilt mein Dank für die Möglichkeit der experimentellen Durchführung der Arbeiten.

7. Literaturhinweise

1) H. A. Lorentz — The Theory of Electrons Teubner, Leipzig 1909

2) A. Michels und J. Hamers — Physica 4, 996 (1937)

3) A. Michels und A. Botzen — Physica 15, 769 (1949)

4) C. M. Knobler, C. P. Abbis und C. I. Pings — J. Chem. Phys. 41, 2200 (1964)

5) J. G. Kirkwood — J. Chem. Phys. 4, 592 (1936)

6) J. de Boer, F. van der Maesen und C. A. ten Seldam — Physica 19, 265 (1953)

7) P. Mazur und M. Mandel — Physica 22, 289 (1956)

8) M. Mandel und P. Mazur — Physica 24, 116 (1958)

9) P. Mazur und J. Postma — Physica 25, 251 (1959)

10) L. Jansen — Phys. Rev. 112, 434 (1958)

11) T. H. Keil — J. Chem. Phys. 46, 4404 (1967)

12) A. Michels, A. Botzen und S. R. de Groot — Physica 13, 343 (1947)

13) A. Michels und A. Botzen — Physica 15, 769 (1949)

14) C. P. Abbis, C. M. Knobler, R. K. Teague und C. J. Pings — J. Chem. Phys. 42, 4145 (1965)

15) R. K. Teague und C. J. Pings — J. Chem. Phys. 48, 4973 (1968)

16) D. H. Garside, H. V. Molgaard und B. L. Smith — J. Phys. B. (Prol. Phys. Soc.) Ser. 2. Vol. 1,449 (1968)

17) D. Y. Parpia und B. L. Smith — J. Phys. Lond. C 4, 2254 (1971) Nr. 15

18) L. Y. Wong und A. Anderson — J. Opt. Soc. Americ. 62, 219 (1972)

19) Dwain E. Diller — J. Chem. Phys. 49, 3096 (1968)

20) P. Sliwinski — z. Physik.Chem.NF 63,263 (1969)

21) J. Hädrich, F.W. Seemann und P. Sliwinski
Z. physik. Chem. NF 70,62 (1970)

22) D. R. Johnston, G. J. Oudermans und R. H. Cole
J. Chem. Phys. 33, 1310 (

23) D. R. Johnston und R. H. Cole J. Chem. Phys. 36, 318 (

24) R. H. Orcutt und R. H. Cole Physica 31, 1779 (1965)

25) R. H. Orcutt und R. H. Cole J. Chem. Phys. 46, 697 (

26) H. Sutter und R. H. Cole J. Chem. Phys. 52, 132 (

27) T. K. Bose und R. H. Cole J. Chem. Phys. 52, 140

28) H. Sutter und R. H. Cole J. Chem. Phys. 54, 4988

29) O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger
Z. angew.Phys. 27, 273 (

30) J. Hädrich Meßtechnik 6, 182 (1973)
z.f. Instrumentenkunde

31) K. Traube VDI-Forschungshef 487 (19

32) W. Kinder Optik 1, 413 (1946)

33) Kohlrausch Praktische Physik 3,
Tafel 54 und 55 (1968)

34) E. Moelwyn-Hughes Physikalische Chemie (197
207 George Thieme Verlag
Stuttgart

35) R. Yaris und B. Kirtmann J. Chem. Phy. 37, 1775 (19

36) A. Isihara J. Chem. Phys. 38, 243 (19

37) Sinnoch und Smith Phys. Lett. 24 A, 387 (196

38) L. M. Wolinski Optik 26, Heft 8, 558 (196

39) M. H. Edwards und W. C. Woodburg
Phys. Rev. 129, 1911 (1963

40) Landolt-Börnstein II. Band 1. Teil (1971)

41) L. S. Taylor J. Math. Phys. 4, 824 (196

42) S. Y. Larsen, R. D. Montain und R. Zwanzig
J. Chem. Phys. 42, 2187 (

Lebenslauf

Am 26. 3. 1945 wurde ich als Sohn des Textilkaufmanns Franz Hädrich und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Peper, in Herzberg/Elster, geboren. Nach der Grundschulzeit von 1951 bis 1957 besuchte ich in Berlin-Schöneberg das Rheingau-Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1964 die Reifeprüfung ablegte. Im April 1964 begann ich mit dem Studium der Physik an der Freien Universität Berlin, legte die Diplom-Vorprüfung 1966 ab und beendete es mit der Diplom-Prüfung im November 1969. Seit dem 1. 12. 1969 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin tätig.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3 12 88 85 - 3 13 81 98